

Über die Tautomerie von o-Hydroxy-Diphenochinonen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hartmut Pietsch

aus Schweidnitz

Marburg 1967

Über die Tautomerie von o-Hydroxy-Diphenochinonen



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hartmut Pietsch

aus Schweidnitz

Marburg 1967



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg (Lahn) als Dissertation
angenommen am: 21. 4. 1967

Tag der mündlichen Prüfung am: 3. 5. 1967

Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Musso
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. K. Dimroth

Diese Arbeit wurde im Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg /Lahn unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Musso in der Zeit von Februar 1965 bis Februar 1967 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Musso danke ich für die Themenstellung, die wertvollen Diskussionen und die Unterstützung meiner Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

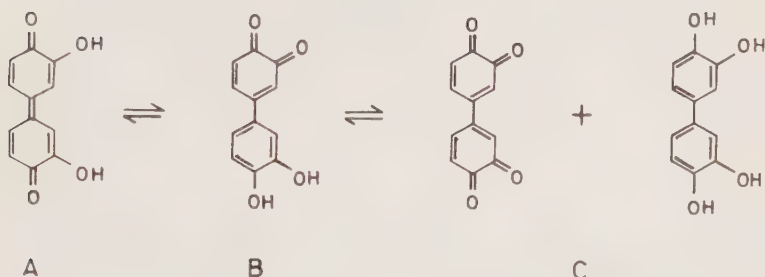
Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. I. Synthese von 5.5'-Dihydroxy-3.3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4.4')	5
1) Syntheseplan	5
2) Synthese durch oxydative Kupplung	5
3) Synthese durch Ullmann-Reaktion über Biguajacol	7
II. Synthese von 4-(3.4-Dimethoxy-phenyl)-benzochinon-(1.2)	9
1) Syntheseplan	9
2) Synthese von 3'.4'-Dihydroxy-3.4-dimethoxy-biphenyl	11
a) Gescheiterte Versuche: Wege 1 - 5	11
b) Gelungene Versuche: Wege 6 - 8	14
3) Oxydation von 3'.4'-Dihydroxy-3.4-dimethoxy-biphenyl- zu 4-(3.4-Dimethoxy-phenyl)-benzochinon-(1.2) an der Oxydationssäule	21
III. Synthese von 4-(4-Hydroxy-phenyl)-benzochinon-(1.2)	23
IV. Diskussion der Tautomerie bei o-Hydroxy-diphenochinonen-(4.4')	24
C. Zusammenfassung	44
D. Experimenteller Teil	47
4.4'-Dihydroxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-di-n-propyl-biphenyl	47
4.4'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy-biphenyl	52
3.3'-Dimethoxy-diphenochinon-(4.4')	48
5.5'-Dimethoxy-4.4'-diallyloxy-biphenyl	51
	51

4,4'-Dihydroxy-5,5'-dimethoxy-3,3'-diallyl-biphenyl	52
5,5'-Dimethoxy-3,3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4,4')	53
4,5,4',5'-Tetrahydroxy-3,3'-di-n-propyl-biphenyl	54
5,5'-Dihydroxy-3,3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4,4')	54
3,4,3',4'-Bis-diphenylmethylenedioxy-biphenyl	55
3',4'-Dihydroxy-3,4-diphenylmethylenedioxy-biphenyl	56
4-Brom-brenzcatechin-diacetat	58
4'-Nitro-3,4-dimethoxy-biphenyl	60
4'-Amino-3,4-dimethoxy-biphenyl	62
4'-Acetamino-3,4-dimethoxy-biphenyl	62
4-Phenyl-veratrol	63
4'-Hydroxy-3,4-dimethoxy-biphenyl	64
3',4'-Dimethoxy-4-acetoxy-biphenyl	64
4-Brom-phenol-benzyläther	65
4,4'-Dibenzylöxy-biphenyl	65
3',4'-Dihydroxy-3,4-dimethoxy-biphenyl	66
	68
	71
4-Jod-brenzcatechin-dibenzyläther	66
3,4,3',4'-Tetrabenzylöxy-biphenyl	67
	68
3',4'-Dimethoxy-3,4-dibenzylöxy-biphenyl	67
3',4'-Dimethoxy-3,4-methylenedioxy-biphenyl	69
	71
6-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-piperonal	70
4-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-benzochinon-(1,2)	72
3,4,4'-Trihydroxy-biphenyl	73
4-(4-Hydroxy-phenyl)-benzochinon-(1,2)	73

A EINLEITUNG

Bei p-Chinonen und Diphenochinonen, die in ortho-Positionen zu den Chinoncarbonylgruppen durch Hydroxy-Gruppen substituiert sind, liegen Möglichkeiten zur Tautomerie vor, die für den Fall des 3,3'-Dihydroxydiphenochinons-(4.4') (1) in dieser Arbeit untersucht werden sollten.



1

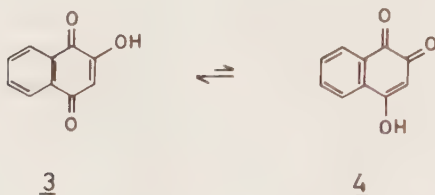
In der Literatur haben sich nur wenige Autoren mit diesem Problem befaßt.

- a) Im Falle des o-Hydroxy-p-benzochinons (2) kommen W. FLAIG, T. PLOETZ und A. KÜLLMER ¹⁾ auf Grund UV-spektroskopischer Untersuchungen zu Anhaltspunkten für das Vorliegen des Tautomerie-Gleichgewichts:



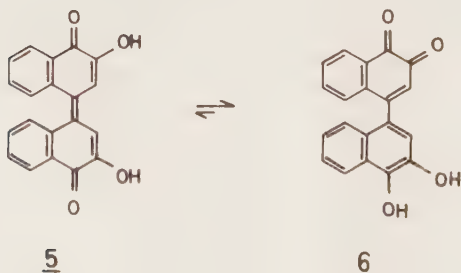
2

- b) L. F. FIESER ²⁾ schließt nach Redoxpotentialmessungen an Alkoxyderivaten von 2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4) (3) und 4-Hydroxy-naphthochinon-(1.2) (4) auf ein Gleichgewicht in Lösung, bei dem die orthochinoide Form nur zu etwa 0,2 % vorliegt.

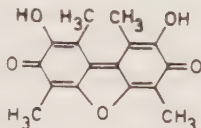


Für Diphenochinone gibt es bisher zwei Untersuchungen, die zu eindeutigen Lösungen führten:

- c) H. CASSEBAUM und W. LANGENBECK ³⁾ wiesen auf Grund von Redoxpotentialen und Elektronenspektren nach, daß in Lösung das "3.3'-Dihydroxy-dinaphthochinon-(4.4')" 5 nicht in dieser Diphenochinonform, sondern als "inneres Chinhydron" 4-[3.4-Dihydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) (6) existiert.



- d) Demgegenüber zeigten IR-Untersuchungen, daß das 1.4.5.8-Tetramethyl-3.6-dihydroxy-dibenzofuranchinon-(2.7) (7) Diphenochinon-⁴⁾struktur besitzt.



7

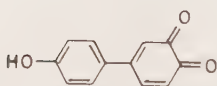
Diese letzten beiden Ergebnisse erscheinen plausibel, wenn man im Fall c) die Störung der für die Ausbildung der diphenochinoiden Struktur notwendigen Koplanarität durch die sterische Wechselwirkung der 2.8.2'.8'-Wasserstoffatome betrachtet. Im Fall d) wird die ebene Einstellung der Ringe durch den Furanring gefördert, der auch die sterisch ungünstigen 4- und 5-Methylgruppen weiter voneinander entfernt.

Prinzipiell ist eine Klärung des Problems für das Diphenochinon 1 wie unter d) durch Vermessung der Hydroxylabsorption im Ultrarotspektrum möglich. Bei Messung in einem unpolaren Lösungsmittel, das keine intermolekularen Wasserstoffbrücken bilden kann, ist für den Fall 1 A nur eine stark langwellig verschobene OH-Absorption wegen der starken intramolekularen Wasserstoffbrücke zum Chinoncarbonylsauerstoff zu erwarten. In den Fällen 1 B und C müßten OH-Banden für freie und gebundene Wasserstoffe gemessen werden. Wegen der geringen Löslichkeit von 1 in unpolaren Lösungsmitteln ist eine IR-Messung bei dieser Verbindung nicht möglich.

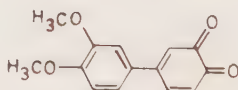
Deshalb war es wünschenswert, eine Modellschubstanz herzustellen, bei der durch Einführung von Substituenten in 1 die Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff erhöht wurde, ohne die Möglichkeit zur koplanaren Einstellung beider Ringe zu beeinträchtigen. Diese letzte Forderung schied die 2.2'.6.6'-Positionen als Substitutionsorte aus. n-Alkylreste in 3.3'-

Stellung erschienen als Substituenten geeignet, da sie auf Grund ihrer "Kettenbeweglichkeit" dem Kristallisationsbestreben von 1 entgegenwirken müßten. Der Einfluß der Alkylsubstituenten auf das Oxydationspotential und damit auf die Lage des Gleichgewichts zwischen Diphenochinon und o-Chinon wird diskutiert.

Zu Vergleichszwecken werden 4-(4-Hydroxy-phenyl)-benzochinon-(1.2) (8) und 4-(3.4-Dimethoxy-phenyl)-benzochinon-(1.2) (9) benötigt.



8



9

B I. Synthese von 5.5'-Dihydroxy-3.3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4.4') (19)

1. Synthesepplan

Einen Überblick über drei untersuchte Synthesewege gibt Schema 1.

Die Wege 1 und 3 sollten über eine gemeinsame Zwischenstufe 13, das 4.4'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy-biphenyl (13) (Biguajacol), verlaufen, doch erwies sich Weg 1 als nicht durchführbar, weil sich bisdiazotiertes Dianisidin 11 nicht zu 13 verkochen ließ. ^{5,6,7)}

Die einfachste Synthesemöglichkeit bot Weg 2, durch Phenoloxydation des in dreistufiger Synthese leicht zugänglichen 3-Propyl-guajacols (15). Hier mußte das geeignetste Oxydationsmittel gefunden werden.

Bei Weg 3 war eine zu geringe Endausbeute über alle Stufen wegen der höheren Stufenzahl zu befürchten.

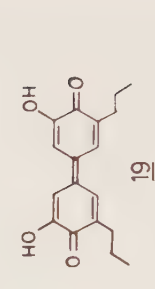
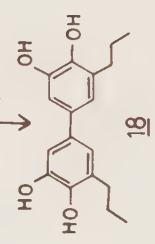
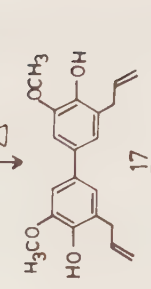
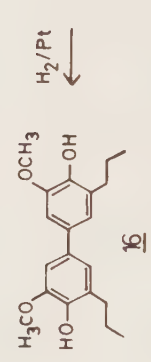
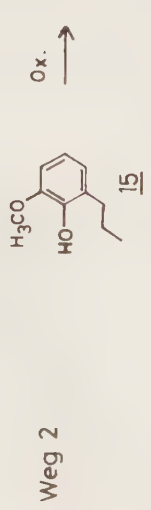
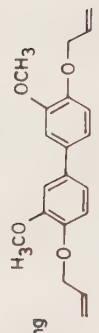
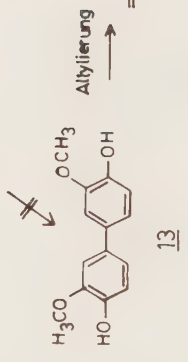
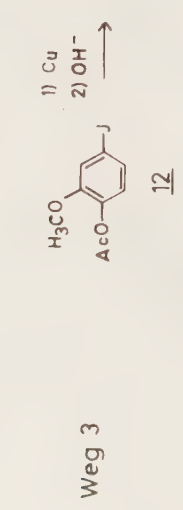
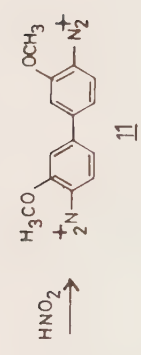
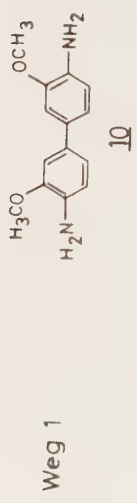
Die weiteren Syntheseschritte nach Schema 1 von 13 zu 16 und von 16 zu 19 sollten keine grundsätzlichen Schwierigkeiten bereiten.

2. Weg 2: Synthese durch oxydative Knpplung

Verschiedene bekannte Oxydationsmittel wurden bezüglich ihrer Wirksamkeit für die oxydative Kupplung von 3-Propyl-guajacol (15) zu 4.4'-Dihydroxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-di-n-propyl-biphenyl (16) untersucht. ⁷⁾ Dabei fand man folgende Ausbeuten an 16:

Tabelle 1

Oxydationsmittel	Ausbeute an <u>16</u>	Oxydationsmittel	Ausbeute an <u>16</u>
HNO ₃ /HOAc ⁸⁾	-	MnO ₂ , aktiv ¹³⁾	2,5 %
HNO ₂ ⁸⁾	-	HgO, gefällt	6,9 %
K ₃ Fe(CN) ₆ , neutr.	-	FeCl ₃ ¹⁴⁾	9,6 %
K ₃ Fe(CN) ₆ , alk. ^{9,10)}	-	CrO ₃ /HOAc	14,9 %
Ag ₂ O ¹¹⁾	-	PbO ₂	15,4 %
O ₂ /Licht ¹²⁾	-		



Schema 1

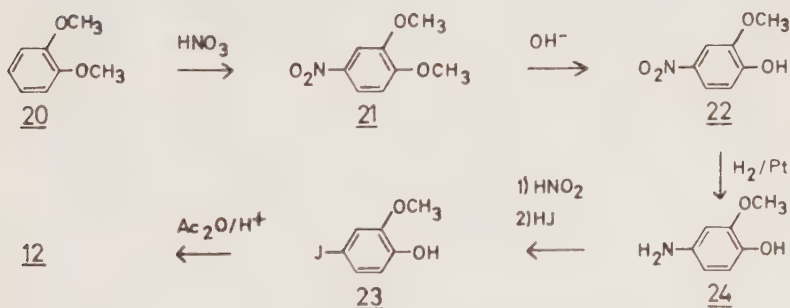
Die besten Ausbeuten erzielte man mit käuflichem Bleidioxid in Benzol. Mit Chromtrioxid in Eisessig lag die Ausbeute etwa ebenso hoch; doch gestaltete sich hier die vollständige Entfernung des Eisessigs vor der chromatographischen Reinigung umständlicher als die sehr bequeme Soxhlet-Extraktion des PbO_2 -Schlammes mit Benzol.

Weitere Umsetzung zu 19 s.u.

3. Weg 3: Synthese durch Ullmann-Reaktion über Biguajacol 13

Bisher war Biguajacol 13 auf anderen Synthesewegen ¹⁵⁾ in so geringen Ausbeuten erhalten worden, daß eine präparative Anwendung dieser Verfahren nicht in Betracht kam.

Über die Ullmann-Reaktion von 5-Jod-guajacol-acetat (12) konnte 13 in mäßigen Ausbeuten hergestellt werden. 12 wurde nach teilweise modifizierten ⁷⁾ Literaturvorschriften aus Veratrol (20) nach Schema 2 synthetisiert.



Schema 2

Durch Nitrierung von Veratrol (20) zu 4-Nitro-veratrol (21) ¹⁶⁾ und dessen alkalische Hydrolyse erhielt man 5-Nitro-guajacol (22) ¹⁷⁾, das durch katalytische Hydrierung zu 5-Amino-guajacol (24) reduziert wurde. Die Überführung von 24 in die Jod-Verbindung 23 erfolgte durch eine Sandmeyer-Reaktion nach. ¹⁸⁾

Für die Ullmann-Reaktion mußte die Hydroxy-Gruppe geschützt werden ¹⁹⁾, was meistens durch Verätherung erreicht wird. Diese sonst übliche Methode kam hier nicht in Frage, weil keine Ätherspaltungsreaktion bekannt ist, die ausschließlich die 4.4'-Methoxy-Gruppen des dann entstehenden 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-biphenyls (25) ²⁰⁾ spaltet. Deshalb wurde die OH-Gruppe acetyliert.

Die Ullmann-Reaktion mit einem Überschuß von aktiviertem Kupfer ²¹⁾ im Bombenrohr bei 250° verlief glatt. Das in 56 % Rohausbeute isolierte Biguajacol-diacetat wurde direkt alkalisch zu Biguajacol 13 hydrolysiert.

Die Verätherung mit Allylchlorid von Biguajacol 13 zu 5.5'-Dimethoxy-4.4'-diallyloxy-biphenyl (14) gelang mit Na-Äthylat in Äthanol; ²²⁾ nicht dagegen mit K₂CO₃ in Aceton. ⁷⁾ Die Allyläther-Umlagerung ²³⁾ von 14 und die katalytische Hydrierung des entstandenen 4.4'-Dihydroxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-diallyl-biphenyls (17) verliefen glatt in mittleren Ausbeuten.

Das erhaltene 4.4'-Dihydroxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-di-n-propyl-biphenyl (16) stimmte nach Analyse, Infrarot- und Kernresonanzspektrum, sowie nach dem Schmelzpunkt mit den entsprechenden Messungen am Produkt der oxydativen Kupplung überein. Beim Misch-Schmelzpunkt trat keine Depression auf. Damit ist die Konstitution des Produkts bestätigt.

Trotz der geringen Ausbeute bei der oxydativen Kupplung ist der Weg 2 mit 4 Stufen vom Guajacol zu 16 günstiger als Weg 3, der ausgehend von Veratrol (20) 10 Stufen bis 16 benötigt und eine niedrigere Endausbeute liefert.

Die Ätherspaltung von 16 mit Pyridiniumchlorid ²⁴⁾ ergab 4.5.4'.5'-Tetrahydroxy-3.3'-di-n-propyl-biphenyl (18), das mit Tetrachlor-o-

benzochinon ²⁵⁾ in Chloroform/Dioxan zum Diphenochinon 19 oxydiert wurde, einer kristallinen, violett-metallisch glänzenden Substanz, die in Tetrachlor-Kohlenstoff genügend löslich ist, um die Hydroxyl-IR-Absorptionsmessung in Lösung zu erlauben.

Damit war das erste Syntheseziel erreicht.

Das Biguajacol 13 und das 4.4'-Dihydroxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-di-n-propyl-biphenyl (16) konnten mit verschiedenen Oxydationsmitteln zu 3.3'-Dimethoxy-diphenochinon-(4.4') (61) und 4.4'-Dimethoxy-3.3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4.4') (62) oxydiert werden.

II. Synthese von 4-(3.4-Dimethoxy-phenyl)-benzochinon-(1.2) (9)

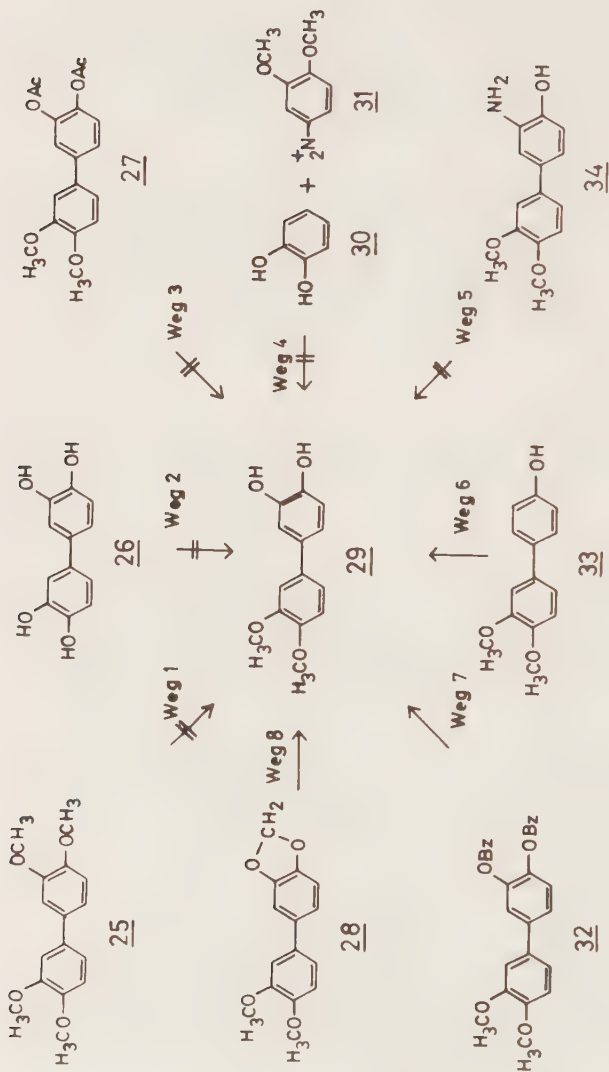
1. Syntheseplan

Das Syntheseziel 9 ²⁶⁾ wurde bis auf einen Versuch (Weg 7) nicht direkt zu erreichen versucht, da kaum Reaktionen bekannt sind, die ohne Isolierung der Brenzcatechin-Vorstufe 29 das o-Chinon ergeben. Außerdem erschien es vorteilhaft, die o-chinoide, also relativ empfindliche Substanz, nicht langen Reinigungsprozessen durch Umkristallisation oder Chromatographie zu unterwerfen, sondern die Reinigung schon auf der Vorstufe 29 durchzuführen und 9 durch ein zu findendes quantitatives Oxydationsverfahren ohne Nebenprodukte zu erhalten.

Die untersuchten Wege gibt Schema 3 wieder.

Grundsätzlich zeichneten sich folgende Synthesemöglichkeiten ab:

- a) Man konnte von einem leicht erhältlichen symmetrischen Biphenylsystem ausgehen und versuchen, durch gezielte Reaktionen nur den einen Ring in der gewünschten Weise zu verändern. Diese Möglichkeiten sind bei den Wegen 1 und 2 überlegt worden.
- b) Man versuchte, ein unsymmetrisches Biphenylsystem aus zwei ver-



Schema 3

schiedensubstituierten Benzolderivaten aufzubauen und die chemische Verschiedenartigkeit der Substituenten an beiden Ringen für selektive Reaktionen an jeweils nur einem Ring auszunutzen und so 29 zu erhalten. (Wege 3 - 8)

2. Versuche nach Schema 3

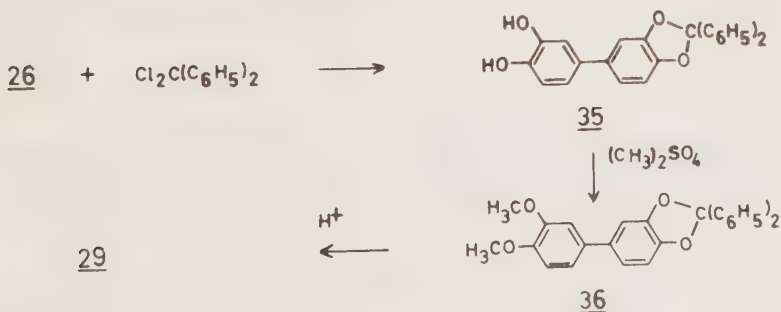
a) Gescheiterte Versuche

Weg 1

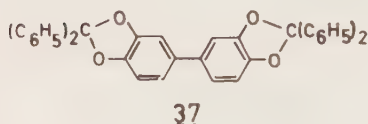
Wegen der Unwahrscheinlichkeit, mit den gebräuchlichen Ätherspaltungsmethoden beide Methoxy-Gruppen nur des einen Rings von Tetramethoxybiphenyl 25 zu spalten, wurde von der Untersuchung dieses Weges abgesehen.

Weg 2

Sehr ähnlich liegt der Fall bei Versuchen zur direkten einseitigen Verätherung von Tetrahydroxy-biphenyl (26) mit Diazomethan oder Dimethylsulfat. Man könnte jedoch versuchen, vor der Verätherung die o-Hydroxylgruppen des einen Ringes zu blockieren. Hierfür erschien Dichlor-diphenylmethan geeignet. ²⁷⁾ Besonders günstig erschien die Tatsache, daß die eingeführte Schutzgruppe sehr leicht sauer abspaltbar ist, sich jedoch im Alkalischen unempfindlich zeigt, was für die Verätherung von 35 zu 36 mit nachfolgender Abspaltung der Methylengruppe nötig ist.



Die Methylenätherbildung am anderen Benzolring, der ungünstigerweise ebenfalls zwei o-OH-Substituenten trägt, sollte durch Einsatz von weniger als 1 Mol Dichlor-diphenyl-methan pro Mol 26 vermieden werden. Trotz vieler Versuche unter verschiedenen Bedingungen entstanden stets nur Spuren des schwer zu isolierenden 3',4'-Dihydroxy-3,4-diphenyl-methylen-dioxy-biphenyls (35) neben größeren Mengen 3,4,3'4'-Bis-methylenedioxy-biphenyl 37 und unumgesetztem 26. Außerdem war 35



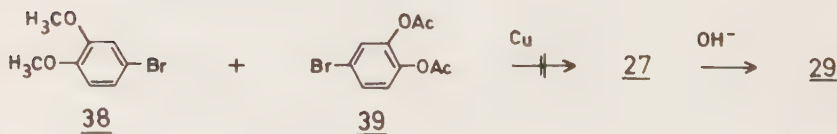
sehr instabil. In Lösung reichte offenbar schon die Acidität des Resorcinanteils des Moleküls aus, um eine langsame Spaltung in Benzophenon und 26 zu bewirken. Auch bei Temperaturen um den Schmelzpunkt trat

diese Spaltung ein, so daß sich eine Reinigung durch Sublimation nicht erreichen ließ. Wegen der geringen Ausbeuten und der Unbeständigkeit von 35 wurden weitere Versuche unterlassen.

Durch eine analoge Reaktion aus 26 mit Methylensulfat ²⁸⁾ den zu 35 analogen Methylenäther zu erhalten, erschien aussichtslos, weil nach den experimentellen Angaben in ²⁸⁾ nur ein geringer Umsatz der Ausgangskomponenten zu erwarten war.

Weg 3

Wegen der leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen wurde die unsymmetrische Ullmann-Reaktion mit 4-Brom-veratrol (38) und 4-Brom-brenzcatechin-diacetat (39) versucht.



Neben schwarzen sirupösen Schmierungen wurden immer nur die Ausgangsprodukte 38 und 39 aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Der Geruch nach Essigsäure wies auf teilweise Zersetzung der Estergruppen hin.

Obwohl im Falle des Biguajacols 13 Acetyl als Schutzgruppe zum Erfolg geführt hat, ist sie anscheinend doch zu instabil, um in dieser Reaktion die notwendigen Temperaturen zu überstehen. Bei P.E. FANTA ^{19a)} werden auch nur 3 Fälle von Ullmann-Reaktionen mit veresterten Phenol-derivaten zitiert; doch ist hier die Benzoyl-Gruppe angewendet worden. Von weiteren Versuchen mit den reaktiveren Jodverbindungen wurde abgesehen, da eine andere Schutzgruppe mehr Erfolg versprach. (Weg 7)

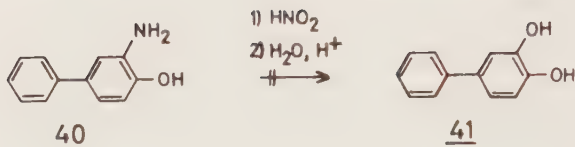
Weg 4

J. F. NORRIS, B.G. MC INTIRE und W.M. CORSE ²⁹⁾ führten eine Bachmann-Gomberg-Reaktion mit diazotiertem Anilin in Brenzcatechin (30) durch, wobei sie 4-Phenyl-brenzcatechin (41) erhielten. Wegen der Kürze und Einfachheit der Synthese wurde sie mit dem diazotierten 3,4.-Dimethoxy-anilin 31 versucht. Neben schwarzen Teeren wurden nur unumgesetztes 30 und 27 % Desaminierungsprodukt Veratrol (20) gewonnen.

Weg 5

Bei Weg 5 ging man von dem Plan aus, das o-Amino-phenol 34 durch Kupplung des Phenols 33 (Synthese s. Weg 6) mit diazotiertem Anilin und reduzierender Spaltung des Azofarbstoffs zu erhalten. 34 sollte dann über sein Diazoniumsalz zu 29 verkocht werden.

Ein Vorversuch mit 4-Hydroxy-biphenyl gab in bekannten Reaktionen ^{30,31)} das 5-Amino-4-hydroxy-biphenyl (40). Diese Reaktionen sollten auch 33 glatt in 34 überführen.



Die Diazotierung von 40 in der Kälte gelang jedoch nicht. Das schwefelsaure Salz des Amins 40 blieb nach Zugabe der Nitritlösung ungelöst; in der wäßrigen Lösung war auch nach langem Warten noch HNO₂ nachzuweisen. Beim Erwärmen (mit oder ohne Zusatz von Kupfersulfat) entwickelte sich Stickstoff; gleichzeitig ging das Aminsalt in Lösung. Es bildete sich ein schwarzer Teer, in dem nur Spuren des Desaminierungsprodukts 4-Hydroxy-biphenyl nachgewiesen werden konnten, die man auch isolierte. Da für 34 keine wesentlich andere Reaktion erwartet werden konnte, wurde auf Versuche damit verzichtet.

b) Gelungene Versuche

Weg 6

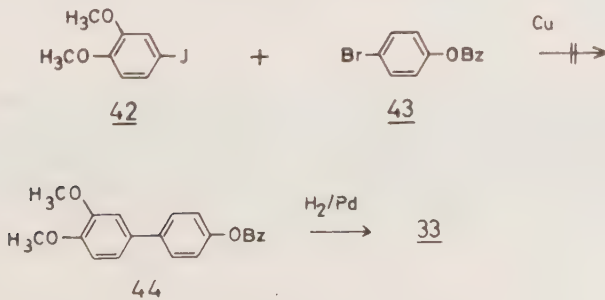
Eine bequeme Methode zur Einführung einer zweiten Sauerstoff-Funktion in ein Phenol ist die Teuber-Oxydation ³²⁾ mit Kalium-nitroso-disulfonat (Frémy-Salz). Gewöhnlich entstehen hierbei p-Chinone. Ist jedoch die zur vorhandenen OH-Gruppe para-ständige Position durch Substituenten besetzt, so erhält man o-Chinone. Dieser Fall ist bei 4'-Hydroxy-3,4-dimethoxy-biphenyl (33) gegeben.

Bei der Oxydation von 33 wurde die violette Frémy-Salzlösung entfärbt. Extraktion mit Chloroform ergab eine tief kirschrot gefärbte Lösung von 4-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-benzochinon-(1,2) (9), des Oxydations-

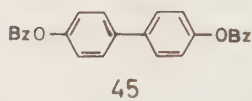
produkts von 29, was durch dünnschichtchromatographischen Vergleich mit Proben von 9 gezeigt werden konnte, die auf anderen Wegen (Weg 7 und 8) gewonnen werden waren. Für die Dünnschichtchromatographie war es wichtig, die Kieselgel-Platten vor Auftragen der Substanz mit Eisessig zu besprühen, da sonst augenblickliche Zersetzung des o-Chinons 9 zu gelben, nicht wandernden Substanzen erfolgte. Als Laufmittel wurde Benzol/Methanol (7:1) verwendet. Ein Anfärben war nicht notwendig, da das rote o-Chinon lange genug beständig ist, um für die Dauer der Chromatographie einen deutlich sichtbaren roten Fleck zu ergeben, der erst nach einigen Stunden verblaßt. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte jedoch, daß das erhaltene Hauptprodukt 9 durch viele Nebenprodukte verunreinigt war, weshalb es nicht unmittelbar sauber isoliert werden konnte. Beim Abdampfen des Chloroforms in der Kälte oder Ausfällen des Chinons mit n-Pentan erhielt man nur braunrote Schmierer. Deshalb reduzierte man die Oxydationslösung mit Natriumdithionit und erhielt ein recht unsauberes Präparat von 29, das aber leichter als 9 zu reinigen ist. Die Eigenschaften von 9 werden weiter unten beschrieben.

Bei Weg 6 war die Synthese der Ausgangssubstanz 33 für die sehr einfache Teuber-Oxydation relativ umständlich.

Die Darstellung über eine unsymmetrische Ullmann-Reaktion mit 4-Jod-veratrol (42) und 4-Brom-phenol-benzyläther (43) sollte 44, den Benzyläther von 33 ergeben. Nach den Mißerfolgen mit der Acetylgruppe als Schutzgruppe für phenolische OH-Gruppen (s. Weg 3) wurde hier die Benzylgruppe gewählt, für die es zwar bei P.E. FANTA ^{19a)} keine Beispiele gibt, die aber auf Grund ihrer leichten Entfernbarekeit durch katalytische Hydrierung des Benzyläthers 44 ³³⁾ geeignet schien.

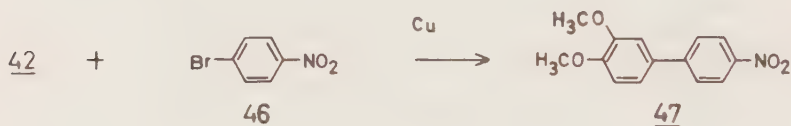


Das Experiment ergab je nach Bedingungen nur 15 - 32 % Biveratrol 25 und 5 - 0,7 % 4.4'-Dibenzylloxy-biphenyl (45) neben unumgesetzten Aus-



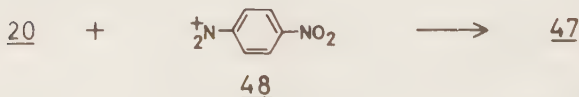
gangsprodukten. Immerhin beweist die Isolierung von 45, daß die Benzyläther stabil genug sind, um wenigstens teilweise die Reaktionsbedingungen unverändert zu überstehen.

Ganz ähnlich war das Ergebnis der unsymmetrischen Ullmann-Reaktion, die zum Nitroprodukt 47 führen sollte.



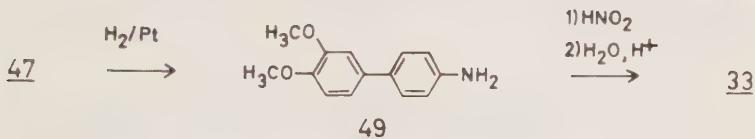
47 entstand jedoch nicht. Man isolierte 40 % Biveratrol 25 und Spuren (< 0,1 %) 4.4'-Dinitro-biphenyl.

Man erhielt jedoch 47 durch homolytische aromatische Arylierung nach Bachmann-Gomberg ³⁴⁾ aus diazotiertem 4-Nitro-anilin 48 und Veratrol (20) in 8 % Ausbeute.

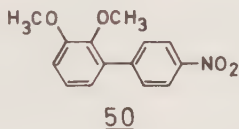


Eine bessere Ausbeute bei einfacherer Aufarbeitung erzielte man, wenn die Reaktion wasserfrei mit dem Tetrafluorborat von 48 und mit Pyridin als Base in 20 durchgeführt wurde, analog zu der von R.A. ABRAMOVITCH und J.G. SAHA ³⁵⁾ beschriebenen Variante. Die Ausbeute betrug hier 29 %.

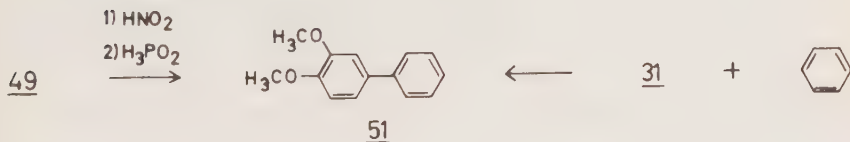
Die Umwandlung der Nitrogruppe von 47 in eine OH-Gruppe führte durch bekannte Reaktionen zu 33.



Da bei der Bachmann-Gomberg-Reaktion für das 4-Nitro-phenyl-Radikal zwei Angriffsmöglichkeiten am Veratrol (20) bestehen, mußte nachgewiesen werden, ob 47 oder sein Isomeres 50 entsteht.



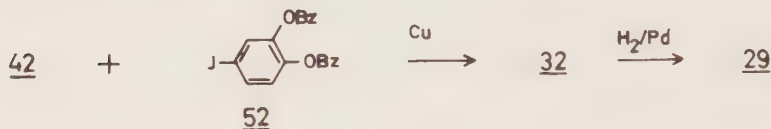
Der Beweis wurde folgendermaßen erbracht:



Das Reduktionsprodukt der synthetisierten Nitroverbindung wurde diazotiert und zu 4-Phenyl-veratrol (51) desaminiert, das beschrieben ist ³⁶⁾ und auf eindeutige Weise auch durch Bachmann-Gomberg-Reaktion von diazotiertem 4-Amino-veratrol 31 mit Benzol entstand. Das auf beiden Wegen erhaltene 51 erwies sich als identisch.

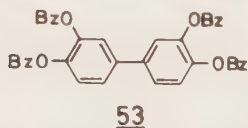
Weg 7

Wie sich bei Weg 6 herausgestellt hat, können die Phenolhydroxyl-Gruppen während der Ullmann-Reaktion u.U. als Benzyläther geschützt werden. Deshalb untersuchte man nun die unsymmetrische Ullmann-Reaktion mit dieser Schutzgruppe.



Der 4-Jod-brenzcatechin-dibenzyläther (52) wurde aus Brenzcatechin-dibenzyläther durch Jodierung mit Jod und HgO/MnO_2 hergestellt. HgO alleine bewirkte keine merkliche Jodierung des Brenzcatechin-Derivates.

Um die unerwünschte Zersetzung der Substanzen in der Ullmann-Reaktion möglichst gering zu halten, wurde sehr rasch auf $250 - 260^\circ$ erhitzt und das Gemisch kurze Zeit bei dieser Temperatur belassen. Das kurze Erhitzen brachte andererseits die Gefahr einer unvollständigen Umsetzung mit sich. Doch erwies sich der gewählte Kompromiß als richtig: Neben den symmetrischen Biphenylen Biveratrol 25 und Tetrabenzyl-oxy-biphenyl 53 erhielt



man 10 % 32. 53 konnte zur Identifizierung auf unabhängigem Weg aus Tetrahydroxy-biphenyl 26 und Benzylchlorid synthetisiert werden.

Die Hydrogenolyse von 32 zu 29 mit Pd-Mohr verlief in ausgezeichneten Ausbeuten.

Weg 8

Dieser Synthesepan für 29 ging von zwei Annahmen aus:

- 1) Es ist möglich, 3'.4'-Dimethoxy-3.4-methylenedioxy-biphenyl (28) zu synthetisieren.

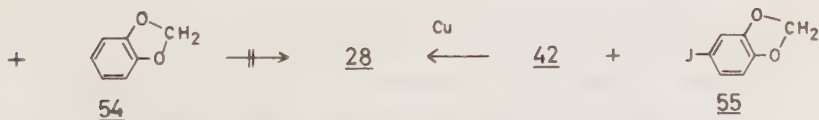
Hierzu waren drei Wege denkbar: Bachmann-Gomberg-Reaktion von diazotiertem 4-Amino-veratrol 31 in Methylendioxy-benzol (54); unsymmetrische Ullmann-Reaktion aus 4-Jod-veratrol (42) und 4-Jod-methylenedioxy-benzol (56); und unsymmetrische Ullmann-Reaktion aus 4-Jod-veratrol (42) und 6-Brom-piperonal (58) mit anschließender Decarbonylierung des Produkts.

2) Es ist möglich, selektiv die Methylendioxy-Gruppe von 28 zum Brenzcatechin-Derivat 29 zu spalten, wobei die Methoxy-Gruppen intakt bleiben müssen.

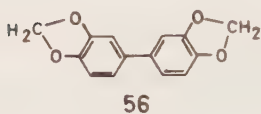
E. SPÄTH und H. QUIETENSKY ^{37a)} nahmen die präparative Spaltung von Methylendioxy-Gruppen in Naturstoffen neben Methoxy-Gruppen mit Schwefelsäure in Anwesenheit von Phloroglucin vor, wobei der abgespaltene Formaldehyd als 1:1-Addukt mit Phloroglucin ausgefällt wurde. T. PAVOLINI und A. MALATESTA ^{37b)} entwickelten auf dieser Grundlage ein quantitatives Verfahren zur gravimetrischen Bestimmung von Methylendioxy-Gruppen. Sie verwendeten Phosphorsäure als Spaltungsreagens, isolierten jedoch keine Brenzcatechinprodukte. Die Anwendbarkeit dieser Methode auf den vorliegenden Fall sollte untersucht werden.

Synthese von 3'.4'-Dimethoxy-3,4-methylendioxy-biphenyl (28)

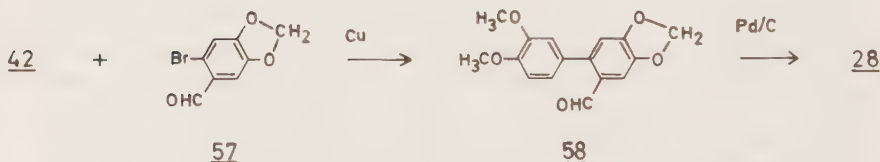
Die im Falle von Benzol erfolgreiche Bachmann-Gomberg-Reaktion von diazotiertem 4-Amino-veratrol 31 schlug mit Methylendioxy-benzol (54) fehl. Neben schwarzen Schmierern erhielt man das Desaminierungsprodukt von 31, Veratrol (20).



Die Synthese gelang über die unsymmetrische Ullmann-Reaktion mit 4-Jod-veratrol (42) und 4-Jod-1,2-methylenedioxy-benzol (55) in 7 % (bezogen auf 55). Daneben entstanden 8 % Biveratrol 25 und 8 % des kürzlich von F. DALLACKER und Mitarbeitern ³⁸⁾ beschriebenen 3,4,3',4'-Bis-methylen-dioxy-biphenyls (56).



Eine weitere Synthese analog zu S. UENO ³⁹⁾ verlief über die unsymmetrische Ullmann-Reaktion von 6-Brom-piperonal (57) und 4-Jod-veratrol (42) und ergab 12 % 6-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-piperonal (58).



Abweichen von ³⁹⁾ wurde die Decarbonylierung des Aldehyds 58 nicht über die Oxydation zur Carbonsäure und deren Decarboxylierung mit Cu/Cr-Katalysator vorgenommen, da beide Stufen in nicht sehr guten Ausbeuten verlaufen. Hier decarbonylierte man in einem Schritt nach einem von J.O. HAWTHORNE und M.H. WILT ⁴⁰⁾ beschriebenen Verfahren zu 28.

Methylenäther-Spaltung von 28

Versuche zur Spaltung von 28 nach ^{37a, c)} mit konz. HCl oder 50 %iger H_2SO_4 führten zu keiner merklichen Umsetzung, wenn man es mehrere Stunden unter Rückfluß kochte. Dagegen zeigte sich nach der versuchten Spaltung mit AlBr_3 in Benzol ⁴¹⁾ in der Kälte dünn-schichtchromatographisch ein derart komplexes Produktgemisch, daß eine Isolierung einzelner Komponenten aussichtslos war.

Als beste Methode erwies sich 2- bis 3-stündiges Erhitzen von 28 in 85 %iger Phosphorsäure auf 100-110°. ^{37b)} Man isolierte 32 % 29. 28 war im Dünnschichtchromatogramm nur noch in Spuren nachzuweisen. Das Einhalten der angegebenen Temperaturgrenzen war wichtig. Bei niedrigeren Temperaturen und kürzerem Erhitzen blieb die Reaktion unvollständig, während bei höheren Temperaturen (schon ab 130°) offenbar weitergehende Zersetzung durch Angriff auf die Methoxy-Gruppen eintritt, so daß u. a. Tetrahydroxy-biphenyl 26 im Dünnschichtchromatogramm erschien.

3. Oxydation von 3',4'-Dihydroxy-3,4-dimethoxy-biphenyl (29) zu 4-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-benzochinon-(1,2) (9) an der Oxydationssäule.

Bei der Synthese von 29 auf Weg 6 hat sich gezeigt, daß 9 eine in Lösung sehr lichtempfindliche, zersetzliche Substanz ist. Deshalb mußte Wert darauf gelegt werden, die Zeit, während der 9 in gelöster Form vorlag, möglichst abzukürzen. Hierfür bewährte sich eine Variante des WILLSTÄTTERSchen Oxydationsverfahrens ⁴²⁾ mit Ag_2O , die bei empfindlichen Oxydationsprodukten allgemein anwendbar ist.

In eine Chromatographie-Säule wurden, wie aus Abb. 1 (s. nächste Seite) hervorgeht, geglühtes Na_2SO_4 und feinvermisches $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ mit großem Ag_2O -Überschuß ¹¹⁾ (bezogen auf die zu oxydierende Substanz) eingeschlämmt. Als Lösungsmittel diente Aceton, das die Substanz 29 und ihr Oxydationsprodukt gut löste und bei tiefer Temperatur leicht entfernbar ist.

Die Mischung des Silberoxids mit geglühtem Na_2SO_4 war notwendig, um ein Zusammenklumpen der Oxydationszone durch Silberausscheidung bei der Reduktion des Ag_2O zu vermeiden, und das bei der Oxydation entstehende Wasser zu binden. Wegen der Feinkörnigkeit der Säulenfüllung war die Tropfgeschwindigkeit bei Normaldruck sehr gering. Um den Aufenthalt von 9 auf der Säule weiter abzukürzen, wurde die Lösung unter 15 - 20 mm

Hg-Überdruck mittels einer Druckflasche hindurchgepreßt.

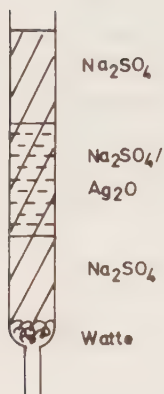


Abb. 1

2 erhielt man in kristalliner Form durch Einengen der Acetonlösung in der Kälte und anschließendes Ausfällen mit n-Pentan. Auf diesem Weg ist auch eine weitere Reinigung durch Umfällen möglich. 2 bildet braune mikroskopische farn- und fiederförmige Kriställchen, die unter Zersetzung bei $120 - 122^\circ$ schmelzen. Dünnschichtchromatographisch war in frisch gelöstem 2 kein 29 mehr nachzuweisen. Katalytische Hydrierung führte zu 29, ebenso die Dithionit-Reduktion (vgl. Weg 6). Sublimation i.Hochvak. von 2 war unmöglich, da es sich bei Temperaturen um den Schmelzpunkt teilweise zu 29 zersetzt. Das erklärt auch, warum das Massenspektrum von 2 nur den Molekularpeak des um 2 Masseneinheiten größeren 29 zeigt und sich die Fragment-Muster beider Verbindungen weitgehend gleichen:

Weil 2 bei niedrigen Temperaturen nicht sublimiert, wurden im Verdampfungsteil des Massenspektrometers dieselben Temperaturbedingungen erreicht wie bei der versuchten Sublimation in der Hochvakuum-Apparatur. Wie kürzlich gezeigt werden konnte, ⁴³⁾ wurde dieses Auftreten von $M + 2$ -Peaks auch bei einigen p-Chinonen beobachtet, wobei durch Markierungsversuche nachgewiesen wurde, daß der notwendige Wasserstoff aus adsorbierten Wasserspuren im Gerät stammt.

III Synthese von 4-(4-Hydroxy-phenyl)-benzochinon-(1,2) (8)

4'-Amino-3,4-dimethoxy-biphenyl (49) war auf Weg 6 erhalten worden. Durch Verkochen der diazotierten Lösung von 49 entstand das Phenol 33, das mit Pyridinhydrochlorid ²⁴⁾ zum Trihydroxy-biphenyl 59 gespalten wurde, von

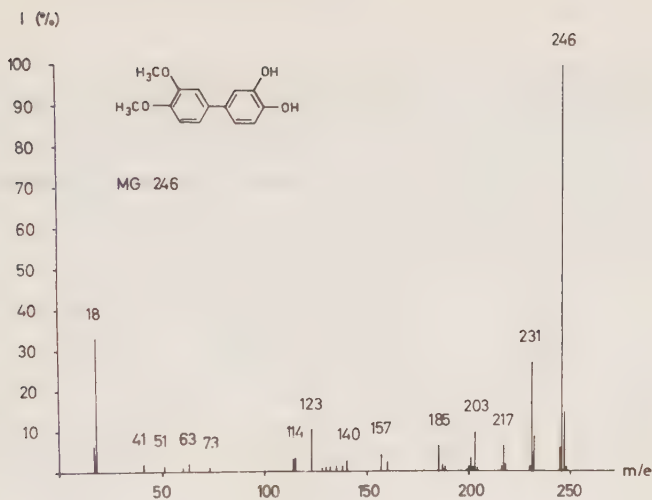


Abb. 2 Massenspektrum von 3',4'-Dihydroxy-3,4-dimethoxy-biphenyl (29)

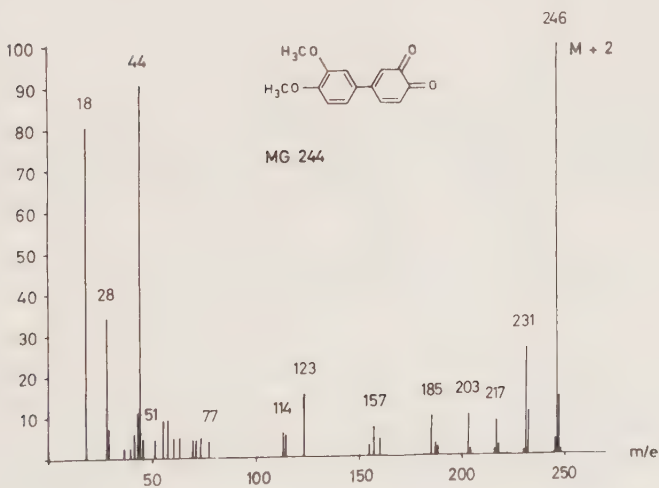
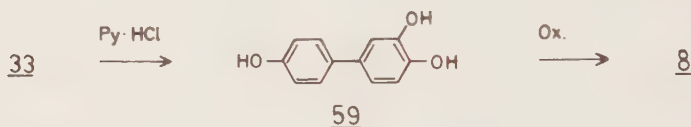


Abb. 3 Massenspektrum von 4-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-benzoquinon-(1,2) (2)

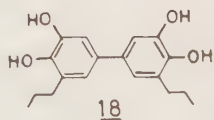
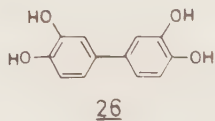
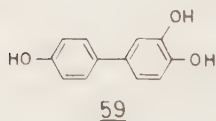
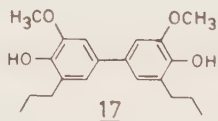
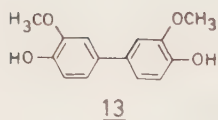
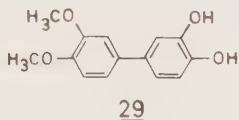
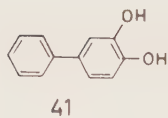
dem in der Literatur bisher nur das Redoxpotential beschrieben ist.⁴⁴⁾
Analyse, IR- und Massenspektrum entsprachen der angenommenen Struktur.

Oxydation mit Tetrachlor-o-chinon in Dioxan ergab 96 % des Chinons 8,
das in braunen, mikroskopisch kleinen, verfilzten Nadelchen mit n-
Pentan ausgefällt wurde.

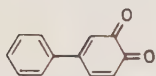


IV Diskussion der Tautomerie bei o-Hydroxy-diphenochinonen-(4,4')

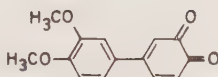
Durch Dehydrieren der Verbindungen 41, 29, 13, 17, 59, 26 und 18



erhielt man die Oxydationsprodukte 60, 9, 61, 62, 8, 1 und 19, die um zwei Wasserstoffatome ärmer sind als die Ausgangssubstanzen. Die Molekülstruktur von 60, 9, 61 und 62 ist in fester wie in gelöster Form eindeutig: 60 und 9 sind o-Chinone, 61 und 62 Diphenochinone.



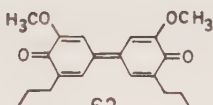
60



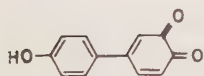
9



61



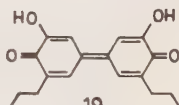
62



8



1



19

Schwieriger wird die Entscheidung in den Fällen 8, 1 und 19, weil hier für die Oxydationsprodukte mehrere tautomere Strukturen möglich sind, die am Beispiel 1 in der Einleitung (s. S. 1) dargestellt wurden:

- A Diphenochinon
- B o-Chinon ("inneres Chinhydron")
- C Chinhydron

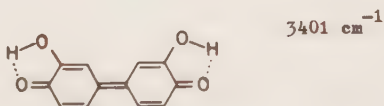
In dieser Arbeit interessierte nur die in Lösung auftretende Tautomerform. Die Verhältnisse im Kristall können durch den Einfluß von Gitterkräften vollkommen verschieden hiervon sein. So ließe sich z.B. beim Oxydationsprodukt von 17 wegen der tiefviolettten Farbe und des metallischen Glanzes der Kristalle auf das Vorliegen eines Charge-

transfer-Komplexes in Form eines Chinhydrons schließen.

Daß hier die bei einfachen Chinonen häufig richtige aber unfundierte Betrachtungsweise, nach der p-Chinone gelbe, o-Chinone orange und Diphenochinone rote Farbe haben, nicht weiterhilft, zeigt sich, wenn man die orangerote Lösung des Diphenochinons 19, die tiefdunkelrote des o-Chinons 2 und die grüngelbe des o-Chinons 60 vergleicht.

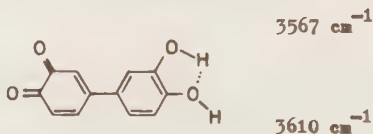
Eine bequeme experimentelle Unterscheidungsmethode bietet die IR-Spektroskopie. Es werden dabei die charakteristischen Verschiebungen der OH-Valenzschwingungsabsorptionen in Lösung gegenüber dem freien, nicht gebundenen Wasserstoff einer OH-Gruppe untersucht. Folgende Fälle sind denkbar:

Fall A



Hier ist eine ziemlich starke intramolekulare Wasserstoffbrücke von den Hydroxyl-Wasserstoffen zu den nucleophilen Chinoncarbonyl-Sauerstoffen zu erwarten, was nach Vergleichswerten ⁴⁵⁾ zu einer Bande bei 3401 cm^{-1} führen müßte. Die eventuell vorhandene geringe Gleichgewichtskonzentration an freiem OH sollte kaum ins Gewicht fallen und höchstens eine schwache Bande um 3610 cm^{-1} bilden.

Fall B



Im Fall B des "inneren Chinhydrons" erwartet man eine freie und eine gebundene OH-Valenzschwingungsabsorption, wobei diesmal als Akzeptor für das

Brückenwasserstoffatom das weniger nucleophile Sauerstoffatom der einen Hydroxy-Gruppe dient, was eine weniger starke Bindung ergibt. Daher wird die OH-Bande auch weniger stark ins Langwellige verschoben. Nach Messungen mit analogen 1,2-Dihydroxy-Verbindungen (s. Tabelle 2 und Abb. 4) ist die freie OH-Gruppe um 3610 cm^{-1} und die gebundene um 3567 cm^{-1} zu erwarten.

Die beiden intramolekularen Wasserstoffbrücken im Fall A stabilisieren mit ca. 10 kcal/Mol die Diphenochinonform 1 A sicher viel stärker als 1 B, wo nur eine viel schwächere Brücke mit etwa 3 kcal möglich ist. Diese Differenz von 7 kcal in der Brückenenergie kann durch eine Potentialdifferenz von 150 mV (30 mV entsprechen 1,4 kcal) kompensiert werden. Bei einem Aufbrechen der intramolekularen Brücken von 1 A in geeigneten Lösungsmitteln ist eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der o-Chinonform B denkbar.

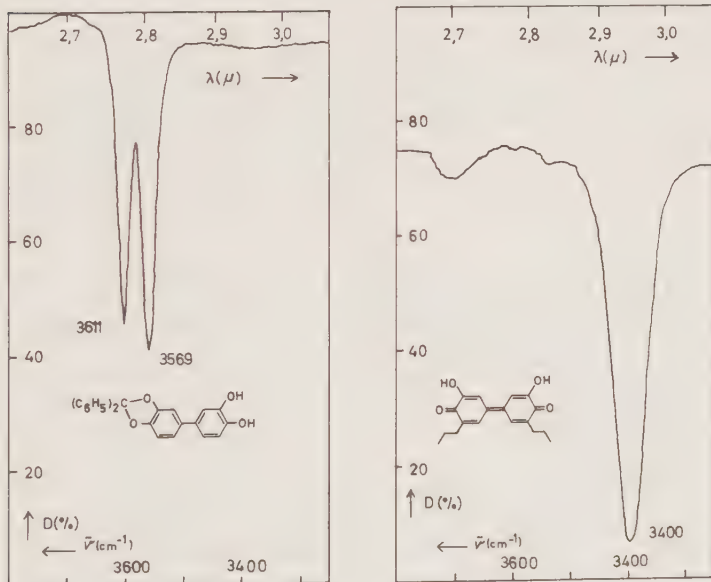


Abb. 4 Ausschnitte aus den IR-Spektren in 10^{-3} M-Tetrachlorkohlenstofflösung;
links: 3'.4'-Dihydroxy-3.4-diphenylmethylenedioxy-biphenyl (35)
rechts: 5.5'-Dihydroxy-3.3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4.4') (19)

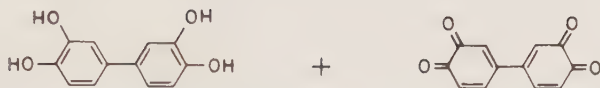
Tabelle 2

OH-Valenzschwingungsabsorptionen in Kaliumbromid, Tetrachlorkohlen-

Verbindung	KBr	CCl ₄		Dioxan
	• cm ⁻¹	OH (frei) cm ⁻¹	OH...O (intra) cm ⁻¹	OH...O (inter) cm ⁻¹
a) Phenole, Brenzcatechine				
4-Hydroxy-biphenyl	3390	3608	-	3322
4'-Hydroxy-3,4-dimethoxy-biphenyl (33)	3425	3609	-	
4,4'-Dihydroxy-biphenyl	3390	3610	-	3324
3,4-Dihydroxy-biphenyl (41)	3320	3610	3566	3316
3',4'-Dihydroxy-3,4-dimethoxy-biphenyl (29)	3472 3330	3610	3567	3312
3',4-Dihydroxy-3,4-diphenylmethylenedioxy-biphenyl (35)	3500-3300	3611	3569	
3,4,4'-Trihydroxy-biphenyl (59)	3340	3612	3565	3316
4,5,4',5'-Tetrahydroxy-3,3'-di-n-propyl-biphenyl (18)	3440 3260	3613	3565	3324
b) Guajacole				
Guajacol	-	-	3554	3344
3-Propyl-guajacol (15)	-	-	3551	
4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-biphenyl (13)	3402	-	3555	3346
4,4'-Dihydroxy-5,5'-dimethoxy-3,3'-di-n-propyl-biphenyl (16)	3385	-	3551	3365
c) p-Chinone und Diphenochinone				
2-Hydroxy-3,6-dimethyl-benzochinon-(1,4) (46)	3388 3275	-	3421	3224
2-Hydroxy-3,6-di-tert.-butyl-benzochinon-(1,4) (47)	3375 3280	-	3339	
5,5'-Dihydroxy-3,3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4,4') (19)	3295	-	3400	3221
d) o-Chinone				
4-(4-Hydroxy-phenyl)-benzochinon-(1,2) (8)	3330			3283
4-[3,4-Dihydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1,2) (6)	3370			3281

+) 10⁻³ M-Lösung; Schichtdicke 50 mm ++) gesättigte Lösung; Schichtdicke 0,1 mm

Fall C



Das Vorliegen eines gelösten Chinhydronkomplexes ist sehr unwahrscheinlich. Durch L. MICHAELIS und S. GRANICK ⁴⁸⁾ ist gezeigt worden, daß Chinhydron in Lösung bis auf sehr geringe Gleichgewichtskonzentrationen in die Komponenten zerfallen. Danach müßte bei dem angenommenen Chinhydron eine äquimolare Lösung aus 4,4'-Di-o-benzochinon und Tetrahydroxybiphenyl 26 entstehen, die miteinander weiterreagieren können. Das Oxydationspotential der di-o-chinoiden Komponente in der Lösung liegt sicher höher als das der mono-o-chinoiden 1 B. Ob auch die diphenochinoide Form 1 A ein tieferes Potential besitzt, läßt sich z.Z. nicht entscheiden:

Das Oxydationspotential verschiedener Chinonsysteme wird durch eine o-ständige OH-Gruppe um 105 - 128 mV herabgesetzt ⁴⁴⁾. Nimmt man also je o-OH-Gruppe einen potentialerniedrigenden Einfluß von 105 - 130 mV an, so würde das Oxydationspotential des Diphenochinons-(4,4') durch die 3,3'-OH-Gruppen in 1 A von 954 auf 694 - 754 mV herabgesetzt.

Nimmt man dagegen die o-Chinonform 1 B an, so ist der potentialerniedrigende Einfluß des p-ständigen 3,4-Dihydroxyphenyl-Restes auf das o-Benzochinon zu berücksichtigen, der sicher nicht sehr viel größer ist als der des 4-Methoxyphenyl-Restes (40 mV) in p-Stellung. Schätzt man den Einfluß des Restes auf 40 - 65 mV, so sinkt das o-Benzochinon-Potential von 795 auf 730 - 755 mV.

Der von L. HORNER und E. GEYER ⁴⁴⁾ für 1 gemessene Wert von 743 mV liegt also im Bereich beider Schätzungen, so daß die Entscheidung, welches Tautomere wahrscheinlich überwiegt, hier nicht getroffen werden kann.

Nun ist für eine Komproportionierung der obigen Chinhydronkomponenten zu 1 A oder 1 B Protonenwanderung nötig, die wie A.A. BOTHNER-BY ⁴⁹⁾

gezeigt hat, in absolutem Aceton sehr rasch erfolgt. Fall C könnte folglich nur bei einer starken Hemmung des Redox-Vorganges



etwa durch Verhinderung der intermolekularen Protonenwanderung in bestimmten Lösungsmitteln vorliegen. Das IR-Spektrum der OH-Valenzschwingungsbanden müßte (wegen 26) dann ganz dem von Fall B gleichen. Die Entscheidung könnte UV-spektroskopisch getroffen werden, da nach ⁴⁸⁾ auch das in sehr geringer Gleichgewichtskonzentration vorliegende gelöste Chinhydron eine langwellige, außerordentlich intensive Charge-transfer-Absorption zeigen müßte, die gewöhnlich bei anderen Wellenlängen liegt als die Absorptionsbanden seiner Komponenten.

Weil polare Lösungsmittel die vorhandenen intramolekularen Wasserstoffbrücken durch Bildung intermolekularer H-Brücken zwischen Verbindung und Solvens verringern könnten, mußte die Messung in Tetrachlorkohlenstoff stattfinden. Die oxydierte Substanz 1 ist in Tetrachlorkohlenstoff so schwer löslich, daß die Lösung auch bei langem Kochen der Substanz farblos bleibt. Der Versuch, eine übersättigte Lösung mit der für die Messung ausreichenden Konzentration durch Einengen einer großen Menge gesättigter CCl₄-Lösung herzustellen, mißlang ebenfalls wegen nicht ausreichender Löslichkeit.

Deshalb wurde das für die IR-Messung in Tetrachlorkohlenstoff hinreichend lösliche 5,5'-Dihydroxy-3,3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4,4') (19) als Vergleichssubstanz gemessen. Wie weit die Alkylsubstituenten das Tautomerie-Gleichgewicht beeinflussen, wird weiter unten diskutiert.

Das Lösungsspektrum von 19 im OH-Bereich zeigt Abb. 4, rechts (s. Seite 27). Es ist nur eine Bande bei 3400 cm⁻¹ anzutreffen. Diese Bandenlage entspricht genau der Erwartung für Fall A. Banden bei 3610 und 3560 cm⁻¹ sind nicht zu erkennen: Der o-chinoide Anteil im Tautomerengleichgewicht liegt also sicher unter 1 %.

19 liegt als 5,5'-Dihydroxy-3,3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4,4') vor.

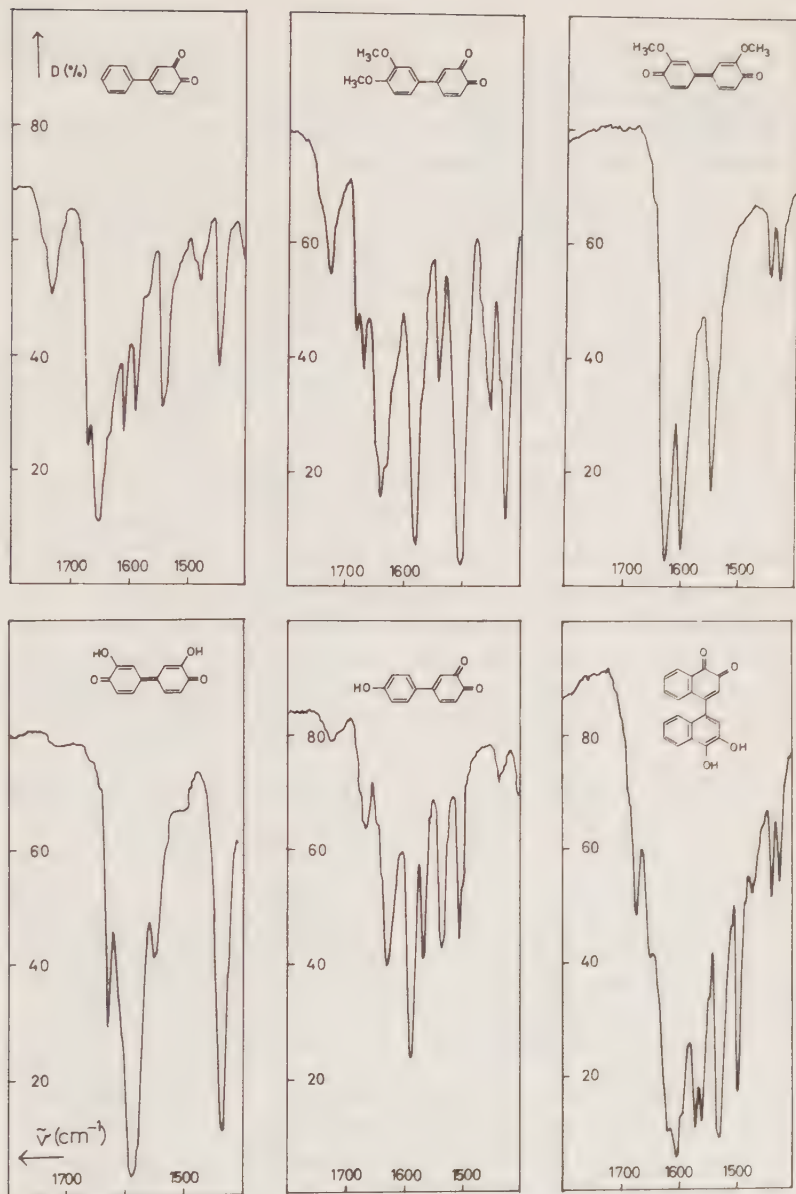


Abb. 5 Ausschnitte aus den IR-Spektren in KBr: Carbonyl-Bereich von einigen o-Chinonen und Diphenochinonen.

Als weiteres infrarotspektroskopisches Unterscheidungskriterium für o-Chinone und Diphenochinone könnte die Lage der Carbonylvalenzschwingungsabsorptionen herangezogen werden, die sich für einfache Verbindungen der beiden Klassen unterscheidet. ⁵⁰⁾ Das scheiterte jedoch daran, daß die meisten hier untersuchten Verbindungen für die Aufnahme von Lösungsspektren in den für diesen Bereich geeigneten Lösungsmitteln zu wenig löslich waren und in Kaliumbromid im Carbonylbereich meistens eine komplexe Bandengruppe auftrat (s. Abb. 5 Seite 31).

Lediglich die weniger intensive Vorbande bei 1670 cm^{-1} deutet an, daß es sich bei 6, 8, 9 und 60 auch im kristallinen Zustand um o-Chinone handeln kann. Die Bande bei 1735 cm^{-1} ist charakteristisch für die Zersetzungsprodukte vieler o-Chinone. ^{50a)}

Daher sollten die bisherigen Beobachtungen durch Messung der Elektronenspektren ergänzt werden, um auch von dieser Seite Aufschluß über die Molekülstruktur zu erhalten.

Durch Vergleich der langwelligen Hauptbanden von verschiedenen substituierten Diphenochinonen in unterschiedlichen Lösungsmitteln kann man einen Erwartungsbereich für die Absorptionen beliebiger Diphenochinone abzuleiten versuchen. Tabelle 3 gibt eine Reihe in der Literatur beschriebener Diphenochinonspektren neben selbst gemessenen wieder.

Alle aufgeführten Diphenochinone haben als gemeinsames charakteristisches Merkmal die sehr intensive Absorptionsbande bei 395 bis 450 m μ , deren log ϵ -Wert zwischen 4 und 5 liegt. Wechselnde o-Substituenten und Lösungsmittel haben nur geringen Einfluß auf die Bandenlage, wie Abb. 6 (s. S. 35) für den Fall 19 der Tabelle 3 zeigt. Trotz Verbreiterung der Bande und Abnahme der Extinktion in einigen Lösungsmitteln gleichen sich die Spektren in hohem Maße. Der Versuch, bei diesem Diphenochinon eine Korrelation zwischen der Bandenlage und der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels festzustellen, führte zu keinem Ergebnis.

Man könnte geneigt sein, die geringen log ϵ -Werte von 19 in Dimethylformamid- und Methanol-Lösungen bei gleichzeitiger Bandenverbreiterung auf das Vorliegen eines größeren Anteils einer anderen Molekelform (z.B. der o-chinoiden) zurückzuführen. Doch hat sich gezeigt, daß die Lösungen

Tabelle 3

UV-Maxima von Chinonen

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (log ϵ) (m μ)	kurzwellige Maxima s = Schulter (m μ)
<u>a) Diphenochinone</u>			
Diphenochinon-(4,4')	Benzol 51)	398,5 (4,73)	
	Chloroform 52)	398 (4,84)	
	Dioxan 53)	395 (4,5)	
	Äthanol 54)	395 (4,80)	
3.3'-Dimethyl-diphenochinon-(4,4')	Benzol 51)	409 (4,81)	
3.5.3'.5'-Tetramethyl-diphenochinon-(4,4')	Dekalin 55)	416 (4,69)	
	Chloroform 54)	421 (4,86)	
	Äthanol 54)	414 (4,83)	
	HOAc/H ₂ O (9:1) 56)	425 (4,82)	
3.5.3'.5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon-(4,4')	Cyclohexan 57)	403 (4,74)	
	Chloroform 54)	427 (4,82)	
	Äthanol 54)	420 (4,85)	
3.5.3'.5'-Tetrachlor-diphenochinon-(4,4')	Äthanol 54)	420 (4,85)	
5.5'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenochinon-(4,4')	Chloroform 25a)	440 (4,52)	
	Dioxan 25a)	435 (4,54)	
3.3'-Dimethoxy-diphenochinon-(4,4') (61)	Chloroform	460 (4,38)	265, s 255
		395 (4,31)	
	Dioxan +)	461	265
		398	
	Methanol +) ++)	463 404	264, s 240
5.5'-Dimethoxy-3.3'-din-propyl-diphenochinon-(4,4') (62)	Chloroform	443 (4,59)	s 270
	Dioxan	437 (4,54)	s 270, s 245
	Methanol	437 (4,50)	s 270, s 245
5.5'-Dihydroxy-3.3'-din-propyl-diphenochinon-(4,4') (19)	n-Hexan	433 (4,43)	s 282, s 272, s 245
	Tetrachlorkohlenstoff	439 (4,57)	s 285
	Benzol	443 (4,55)	
	Chloroform	443 (4,61)	s 275, 255
	Äther	430 (4,50)	s 280, 252
	Dioxan	438 (4,53)	s 285, s 275, s 255

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (log ϵ) (m μ)	kurzwellige Maxima s = Schulter (m μ)
5,5'-Dihydroxy-3,3'-di- n-propyl-diphenochinon- (4,4') (19)	Tetrahydrofuran	435 (4,47)	s 285, s 255
	Dimethylformamid	440 (4,20)	s 275
	Methanol ++)	434 (4,32)	s 275, s 245
	methanol. KOH	630 (4,22)	
	(0,01 N)	430 (4,13)	
		270 (4,02)	
3,3'-Dihydroxy-diphenochinon-(4,4') (1)		237 (4,30)	
	Dioxan ++)	475 (4,16)	
	(vgl. 25a)	410 (4,14)	
		275 (3,78)	
	Dioxan/Methanol	486 (3,85)	
	(1:1) ++)	404 (3,73)	
		360 (3,72)	
		282 (3,91)	
	Methanol ++)	492 (3,78)	
		364 (3,71)	
		283 (3,91)	
b) <u>o-Chinone</u>			
4-Phenyl-benzochinon- (1,2) (60)	n-Hexan	394 (3,35)	
		303 (3,76)	
		240 (3,97)	
	Chloroform	422 (3,52)	
		322 (3,94)	
	Dioxan	405 (3,32)	
		308 (3,76)	
		244 (3,97)	
	Methanol ++)	416 (3,34)	
		321 (3,80)	
		240 (3,99)	
4-(3,4-Dimethoxy-phenyl)- benzochinon-(1,2) (9)	Chloroform	489 (3,71)	
		345 (3,66)	
		278 (3,95)	
	Dioxan	452 (3,77)	
		331 (3,70)	
		276 (4,02)	
	Methanol ++)	482 (3,72)	
		345 (3,70)	
		275 (3,97)	
	Chloroform	473 (3,76)	
		358 (3,83)	
		s 260 (3,95)	

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}(\log \epsilon)$ (m μ)	kurzwellige Maxima s = Schulter (m μ)
4-(4-Hydroxy-phenyl)- benzochinon-(1.2) (8)	Dioxan	444 (3,69)	
		342 (3,87)	
		254 (4,03)	s 230
	Methanol ++)	477 (3,73)	
		358 (3,86)	s 250
		235 (4,04)	

+) gesättigte Lösung

++) Zusatz von 1 Tropfen Eisessig je 50 ml Lösung

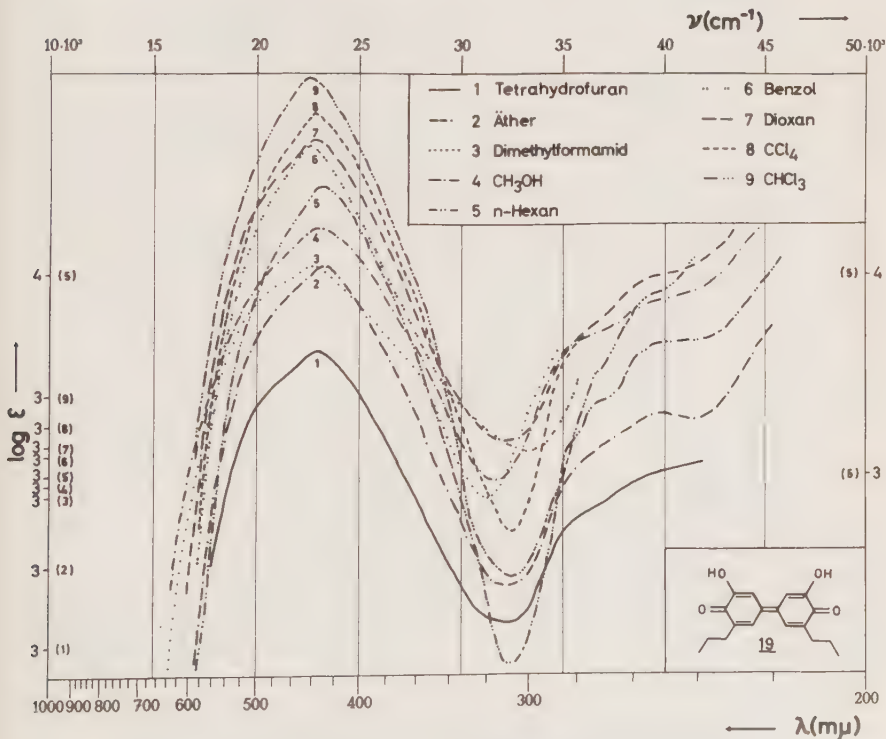


Abb. 6 Elektronenspektren von 5,5'-Dihydroxy-3,3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4,4') (19) in verschiedenen Lösungsmitteln. (Der log ϵ -Maßstab wurde für die einzelnen Lösungsmittel verschoben.)

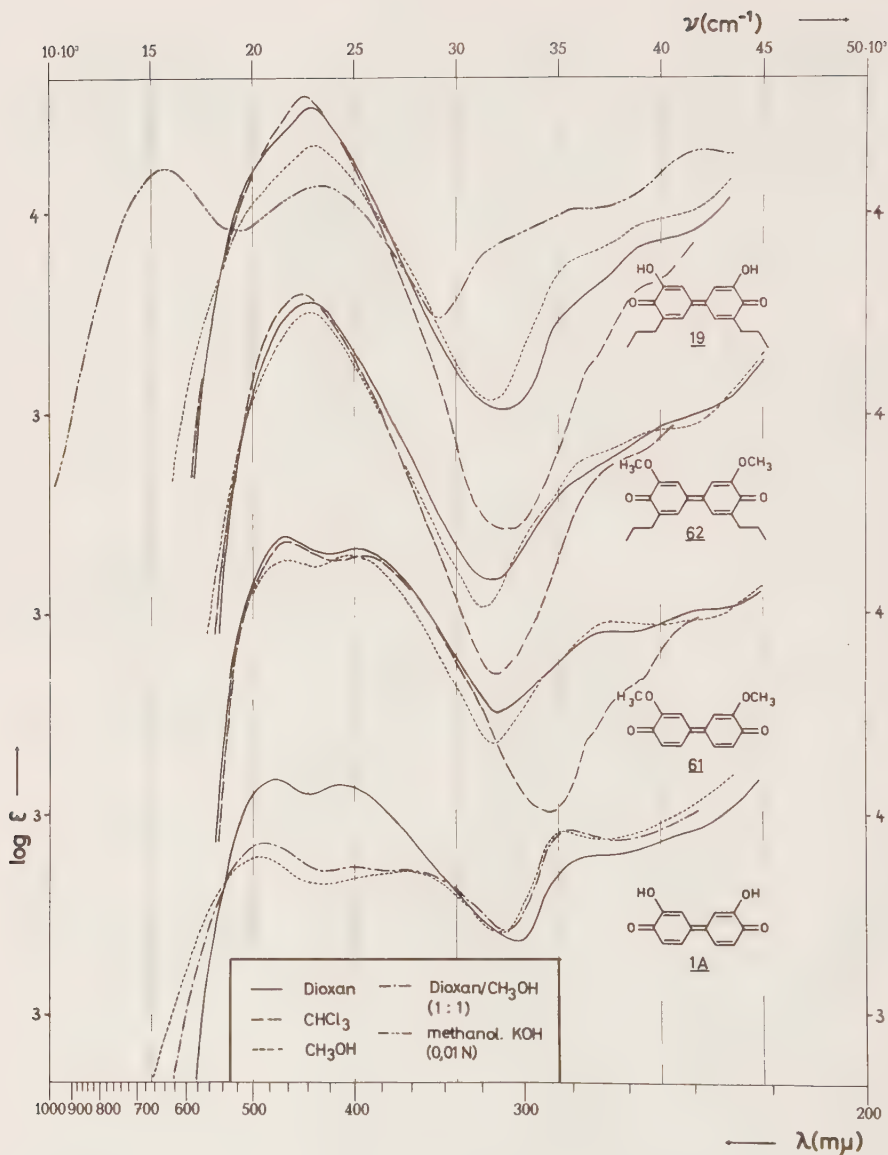


Abb. 7 Elektronenspektren, von oben nach unten jeweils um 1,0 $\log \epsilon$ versetzt: Diphenochinone 19, 62, 61, 1 A

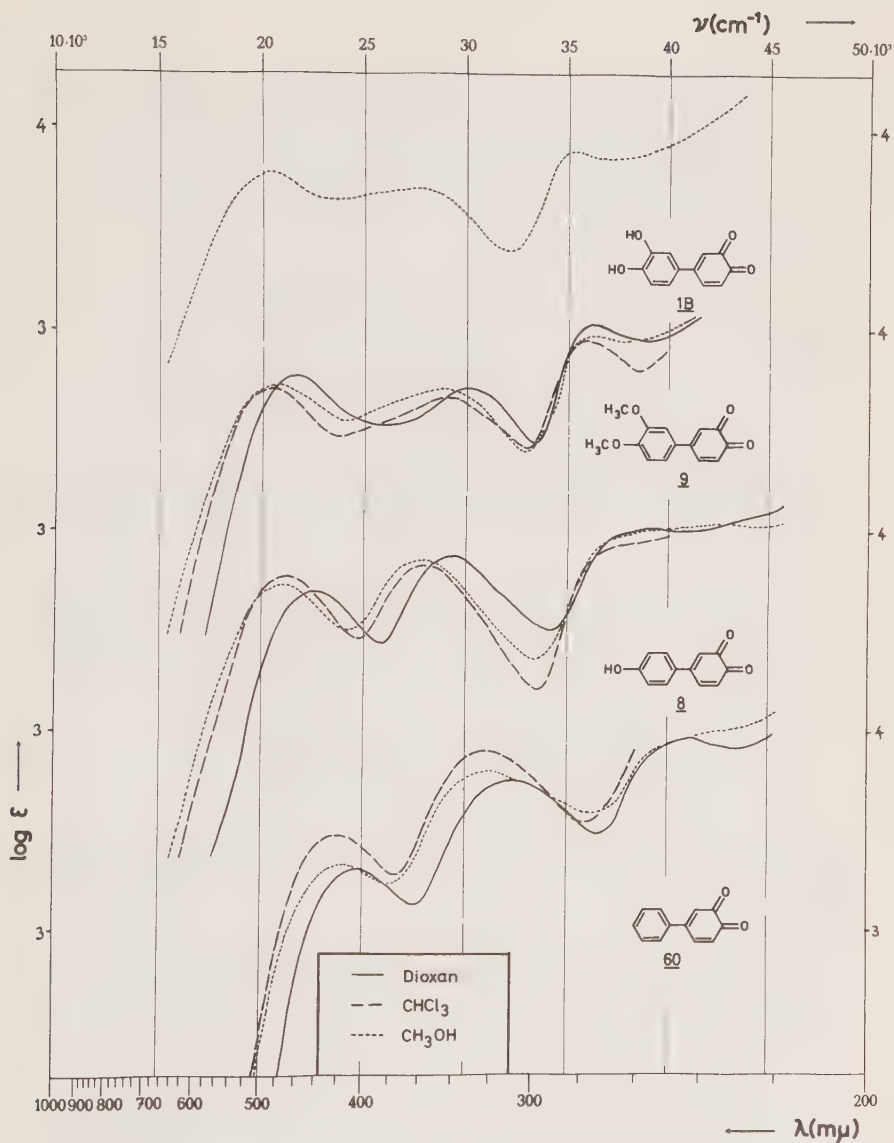


Abb. 8 Elektronenspektren, von oben nach unten jeweils um $1,0 \log \epsilon$ versetzt: 4-Phenyl-o-benzoquinone 1B, 2, 8, 60

fast aller gemessenen Substanzen lichtempfindlich sind. In Dimethylsulf-oxid zersetzt sich 19 schon in wenigen Augenblicken, so daß hier die Messung eines UV-Spektrums unmöglich war. Aus diesem Grund müssen auch die mit anderen Lösungsmitteln erhaltenen Extinktionswerte als relativ unsicher betrachtet werden. Die Bandenverbreiterung könnte auch durch Zersetzungsprodukte hervorgerufen werden.

Unter der Voraussetzung daß o-Chinone andere Elektronenspektren besitzen (s. u.) bestätigen die für 19 erhaltenen Spektren die aus IR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff ermittelte Diphenochinonstruktur. Sie zeigen darüber hinaus, daß diese Molekelform auch in verschiedenen anderen Lösungsmitteln unabhängig von deren Dielektrizitätskonstanten und ihrem Vermögen, H-Brücken zu bilden oder aufzunehmen, vorliegt.

Die UV-Spektren der im Folgenden betrachteten Verbindungen 19, 62, 61, 1, 9, 8 und 60 sind in den Abb. 7 und 8 (s. Seite 36/37) einander gegenübergestellt.

Beim UV-Spektrum von 3,3'-Dimethoxy-diphenochinon-(4,4') (61) in Chloroform fällt auf, daß hier im Gegensatz zu den obigen Diphenochinonen zwei Banden bei 460 und 395 m μ von etwa gleicher Stärke auftreten. Qualitative Vergleichsspektren in zwei anderen Lösungsmitteln bestätigen dies:

Methanol: 463 m μ und 404 m μ (Verhältnis der ϵ -Werte) 1 : 1

Dioxan : 462 m μ und 398 m μ (Verhältnis der ϵ -Werte) 9 : 10

Weil sowohl 3,3'-Dialkyl-diphenochinone als auch 3,3'-Dialkoxy-5,5'-dialkyl-diphenochinone Spektren mit nur einer langwelligen UV-Bande ergeben, scheint der zweibandige Spektrentyp charakteristisch für 3,3'-Dialkoxy-diphenochinone mit unsubstituierten 5,5'-Positionen zu sein.

Eine Bestätigung erfährt diese Annahme durch das Spektrum des Diphenochinons 1 in Dioxan, für das zwei Maxima bei

413 m μ ($\log \epsilon = 4,14$) und 475 m μ ($\log \epsilon = 4,16$)

in guter Übereinstimmung mit Werten von L. HORNER und K.H. WEBER^{25a)} gefunden wurden. Daraus folgt:

In Dioxanlösung liegt das Oxydationsprodukt von 26 als Diphenochinon 1 A vor.

Sehr verschieden hiervon sieht das in Methanol aufgenommene Spektrum derselben Substanz aus. Da das käufliche spektralreine Methanol stets schwach alkalisch reagierte, was sich an einer sofortigen Anionbildung unter Grünfärbung ^{25a)} zeigte, wurde ein Tropfen Eisessig je 50 ml Lösung oder Vergleichslösung zugegeben.

Unter starker Intensitätsabnahme der langwelligen Banden entstand hier ein neuer Spektrentyp mit Maxima bei

$$492 \text{ m}\mu \quad (\log \epsilon = 3,78)$$

$$364 \text{ m}\mu \quad (\log \epsilon = 3,71)$$

$$283 \text{ m}\mu \quad (\log \epsilon = 3,90)$$

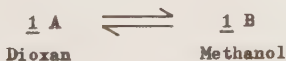
Nach Betrachtung des Lösungsmiteleinflusses auf das Spektrum von 19 (s. Tabelle 3), kann hier ein gewöhnlicher Solvatochromie-Effekt auf ein Diphenochinon-Spektrum ausgeschlossen werden.

Daß die Änderung des Spektrums bei Übergang von Dioxan zu Methanol als Lösungsmittel nicht auf den Einfluß der zugesetzten Essigsäure zurückzuführen ist, zeigte ein in Eisessig aufgenommenes qualitatives Vergleichsspektrum, das die Form des Dioxanspektrums besitzt.

Damit ist auch ausgeschlossen, daß eine protonierte Form von 1 vorliegt, deren symmetrisches Konjugationssystem (vgl. Phenolsulfonphthalein ⁵⁸⁾) im spektroskopischen Verhalten Kopplungseffekte nach ⁵⁹⁾ erwarten ließe. Dagegen ist das Dianion von 19 in methanolischer Lösung erwartungsgemäß von grüner Farbe; es hält sich bei Aufbewahrung im Dunkeln mehrere Tage unzersetzt.

Eine irreversible Umsetzung von 1 mit Methanol wurde gleichfalls ausgeschlossen. Das in Methanol gelöste 1 wurde durch Abziehen des Lösungsmittels isoliert und ergab wieder das obige Spektrum der Dioxanlösung erhalten.

Als Erklärung der Änderung des Spektrum von 1 beim Übergang von Dioxan zu Methanol bietet sich die prototrope Umlagerung vom Diphenochinon 1 A zu o-Chinon 1 B an.



Zwar liegen Untersuchungen über die Elektronenspektren von substituierten o-Chinonen vor ^{1,50d,60)}, doch zeigte sich, daß für 4-phenylsubstituierte o-Chinone nur wenig Vergleichsmaterial in der Literatur vorhanden ist. Deshalb wurden die Spektren von 4-Phenyl-o-benzochinon (60) und vom neu synthetisierten 4-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-o-benzochinon (9) in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. Aus der positiven Solvatochromie der jeweils längstwelligen Bande der dreibandigen Spektren folgt, daß sie nicht dem $n\pi^*$ -Übergang zugeordnet werden darf, ⁵⁸⁾ der möglicherweise wegen seiner schwachen Intensität von der starken Bande überdeckt wird.

Zwischen beiden o-Chinonspektren bestehen besonders an den längstwelligen Banden Unterschiede. Bei 9 ist die Bande langwellig verschoben und intensiver. Das mag an dem größeren Gewicht polarer Strukturen bei der Mesomerie unter Einbeziehung der freien OCH_3 -Elektronenpaare liegen, was eine Verlängerung des Konjugationssystems und damit eine Energieniveausenkung zur Folge hat. Weil solche polaren Strukturen im angeregten Zustand naturgemäß größeren Anteil haben als im Grundzustand, wird die Anregungsenergie herabgesetzt, die Bande langwellig verschoben. ⁵⁸⁾

Beim empirischen Vergleich des Spektrums von 1 in Methanol mit den Spektren von 9 zeigt sich große Übereinstimmung bezüglich Lage, Form und Intensität der Banden, so daß auf das überwiegende Vorliegen der o-chinoiden Form 1 B in Methanol geschlossen werden kann,

Daß es sich dabei um ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht handelt, wird klar aus dem Spektrum von 1 in Methanol/Dioxan 1:1, in dem der Übergang zwischen beiden Molekelformen deutlich erkennbar ist.

Ein Grund für das Überwiegen der stärker polaren o-Chinonform in Methanol könnte u. a. die Begünstigung intermolekularer Assoziation zwischen 1 und dem Lösungsmittel sein; dagegen kann Dioxan, das ein guter Wasserstoffbrückenakzeptor ist, wegen seiner geringen Polarität die polarere Form 1 B nicht stabilisieren. Hier besteht eine gewisse Analogie zum Verhalten tautomeriefähiger β -Diketone, die in unpolaren Lösungsmitteln bevorzugt enolisiert vorliegen.

Warum zeigen nun 3.3'-Dihydroxy-5.5'-dialkyl-diphenochinone (wie 19) keine solche lösungsmittelabhängige Tautomerie?

Für 1 ergab die Abschätzung der Redoxpotentiale den relativ geringen Unterschied von maximal 61 mV zwischen den Formen A und B (s. S.29). Es sollten also schon kleine energetische Unterschiede durch unterschiedliche Solvation und Wasserstoffbrückenbindung in verschiedenen Lösungsmitteln zu einer deutlichen Verschiebung des Tautomerie-Gleichgewichts ausreichen (30 mV entsprechen konzentrationsmäßig einer Zehnerpotenz). Bei so kleinen Differenzen gewinnen Entropieunterschiede, die naturgemäß sehr schwer abzuschätzen sind, ebenfalls großen Einfluß auf die Gleichgewichtslage. ⁶¹⁾

Der potentialerniedrigende Einfluß einer o-Methyl-Gruppe beträgt 47 - 76 mV. ⁴⁴⁾ Nimmt man an, daß in diesem Bereich auch die Potentialerniedrigung für Diphenochinone durch Propylreste liegt, so müßte das Potential von 19 um 94 - 152 mV unter dem für 1 gemessenen Wert liegen, also bei 591 - 649 mV (Mitte des Intervalls: 620 mV).

Betrachtet man dagegen die 1 B entsprechende o-Chinonstruktur von 19, so erniedrigt der am Chinonring befindliche Propylrest das Potential um 47 - 76 mV; dazu kommt der Einfluß des p-ständigen 3.4-Dihydroxyphenyl-Substituenten, der sich durch die Einführung der Propylgruppe nicht wesentlich ändern sollte, so daß insgesamt 87 - 141 mV Potentialerniedrigung resultieren. Das potential der o-chinoiden Form ist also bei 654 - 708 mV zu erwarten. (Mitte des Intervalls: 680 mV)

Betrachtet man die Mitten der jeweiligen Intervalle als Anhaltspunkt für den Potentialerwartungswert, so liegt die Diphenochinonform im Mittel um 61 mV unter der o-Chinonform und ist somit merklich stabiler.

Im Fall 1 liegen die Intervallmitten nur um 18 mV auseinander.

Hieraus wird deutlich, wie stark die scheinbar geringfügige chemische Änderung (Ersatz von Wasserstoff durch Alkylgruppen) das Tautomerie-Gleichgewicht beeinflussen kann.

Zusätzlich ist der o-Alkyl-Substituent vielleicht für eine sterisch verursachte geringfügige Verringerung der O...O-Abstandes zwischen Hydroxy- und Carbonyl-Gruppen und damit eine Verstärkung der intramolekularen Wasserstoffbrücke verantwortlich. Das würde zu einer weiteren Stabilisierung der Diphenochinonform führen.

Einen Hinweis auf diesen Effekt gibt der Vergleich von 2-Hydroxy-3,6-dimethyl-benzochinon-(1,4) ⁴⁶⁾ und 2-Hydroxy-3,6-di-tert.-butyl-benzochinon-(1,4) ⁴⁷⁾ bezüglich der OH-Valenzschwingungsabsorptionen in Tetrachlorkohlenstofflösung (Tabelle 2 c)):

Die voluminösen tert.-Butyl-Reste bewirken durch Verstärkung der Wasserstoffbrücke eine wesentlich längerwellige OH-Absorption bei 3339 cm^{-1} als die weniger sperrigen Methylgruppen; die OH-Absorption des 2-Hydroxy-3,6-dimethyl-benzochinon-(1,4) liegt bei 3421 cm^{-1} .

Besonders interessant erschien nun die Frage, ob auch 4-(4-Hydroxyphenyl)-benzochinon-(1,2) (8) ein lösungsmittelabhängiges Verhalten wie 1 zeigen würde.

Doch ist hier, abgesehen von solvatochromen Verschiebungen, immer nur der Spektrentyp eines o-Chinons zu beobachten.

Auch der Vergleich der Redoxpotentiale führt zu einer klaren Entscheidung. Das Potential eines Diphenochinons mit einer o-OH-Gruppe läge bei $824 - 849\text{ mV}$. Das o-Chinonpotential müßte im Bereich des 4-(4-Methoxy-phenyl)-benzochinon-(1,2) um 755 mV liegen und wurde zu 756 mV ⁴⁴⁾ gemessen.

Weil 8 verglichen mit 1 etwas besser löslich ist, wurde versucht, IR-spektroskopische Daten zur Bestätigung der Spekulation über Redoxpotentiale heranzuziehen.

Sowohl in Chloroform als auch in Tetrachlorkohlenstoff reicht die Löslichkeit für eine IR-Messung im OH-Bereich nicht aus. Dagegen ist 8 in Dioxan genügend löslich, um in der $0,1\text{ mm}$ -Küvette eine Messung zwischen 3900 und 3100 cm^{-1} zu erlauben. In diesem Bereich besitzt Dioxan in dünner Schicht keine starken Banden.

Wegen der guten Akzeptoreigenschaften von Dioxan für Wasserstoffbrücken konnte nicht erwartet werden, daß man intramolekulare oder freie OH-Banden

finden würde. Doch geht aus Tabelle 2 ganz klar ein Zusammenhang zwischen der Lage der intermolekularen Wasserstoffbrücke zum Lösungsmittel und der chemischen Struktur hervor. Es lassen sich 4 Gruppen unterscheiden (siehe Tabelle 2, S. 28):

- a) Phenole und Brenzcatechine besitzen in Dioxan eine breite OH-Bande bei $3312 - 3324 \text{ cm}^{-1}$, ohne daß ein deutlicher Einfluß der o-ständigen OH-Gruppen von Brenzcatechinen erkennbar würde.
- b) Bei Guajacolen, die in Tetrachlorkohlenstoff eine etwas stärkere intramolekulare Wasserstoffbrücke bei $3550 - 3555 \text{ cm}^{-1}$ zeigen als Brenzcatechine, liegt die Absorption in Dioxan bei $3344 - 3365 \text{ cm}^{-1}$, also kürzerwellig als unter a). Die schwächere intermolekulare Wasserstoffbrücke ist offenbar auf den Einfluß des intramolekularen Akzeptors Methoxyl zurückzuführen. Daß die Brenzcatechin-Derivate in Dioxan keine ähnliche Bandenlage besitzen, liegt eventuell an der Acidität der o-OH-Gruppen, die in Dioxan deshalb weniger gute Akzeptoren bilden als das Lösungsmittel.
- c) Diphenochinone und p-Benzochinone haben trotz der sehr starken intramolekularen Brücke in Tetrachlorkohlenstoff bei 3400 cm^{-1} in Dioxan eine relativ langwellige Lage der intermolekularen Wasserstoffbrücke bei $3221 - 3224 \text{ cm}^{-1}$, was leicht erklärlich scheint, wenn man die gesteigerte Acidität dieser Verbindungen, die vinyloge Carbonsäuren sind, berücksichtigt.
- d) o-Chinone wurden an den Beispielen 6 und 8 in Dioxan gemessen. Die Bandenlage bei $3281 - 3283 \text{ cm}^{-1}$ zeigt deutlich, daß diese Verbindungen eine gesonderte Gruppe bilden, die von den Diphenochinonen um 60 cm^{-1} von den Brenzcatechinen um $30 - 40 \text{ cm}^{-1}$ entfernt liegt. Auch hier führt das Vinylogieprinzip zu stärker sauren OH-Gruppen, als man sie für ein Brenzcatechin-Derivat erwarten würde.

Weil für 6 die o-Chinonstruktur nachgewiesen ist, ³⁾ beweist die gute Übereinstimmung der OH-Banden von 6 und 8 in Dioxan die o-chinoide Struktur von 8.

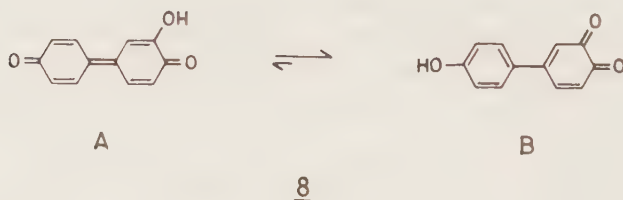
Leider war 1 in Dioxan nicht hinreichend löslich, um die entsprechende Messung durchzuführen.

C. Zusammenfassung

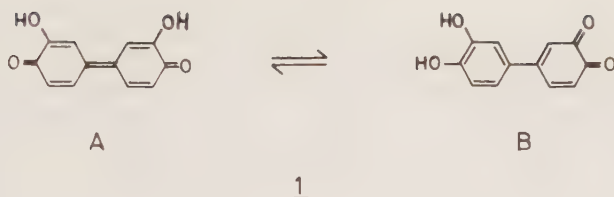
Durch empirischen Vergleich der IR- und UV-Spektren konnte gezeigt werden, daß 19 in n-Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Dioxan, Chloroform, Tetrahydrofuran, Diäthyläther, Dimethylformamid und Methanol als Diphenochinon 19 A vorliegt, ohne daß 19 B im Gleichgewicht nachgewiesen werden konnte.



Ebenso wurde 8 in Dioxan Chloroform und Methanol als o-Benzochinon 8 B erkannt.

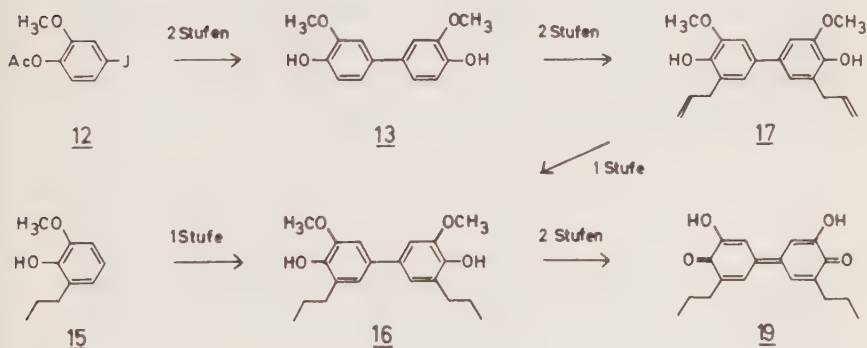


Durch Vergleich mit Modellschubstanzen zeigte sich, daß 1 in Dioxan und Eisessig überwiegend als Diphenochinon 1 A, in Methanol überwiegend als o-Chinon 1 B vorliegt. Der Übergang zwischen beiden Formen im Gemisch Dioxan/Methanol konnte beobachtet werden.



In allen drei Fällen wurde die Lage des Gleichgewichts mit Hilfe von Betrachtungen der Substituenten-Einflüsse auf die Redoxpotentiale richtig abgeschätzt.

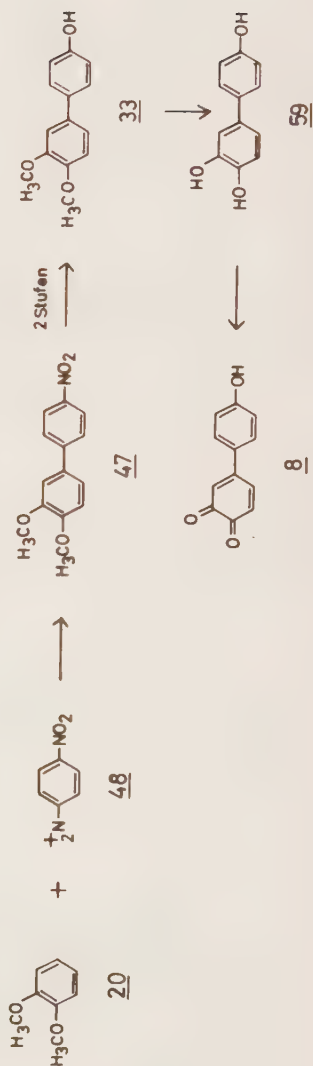
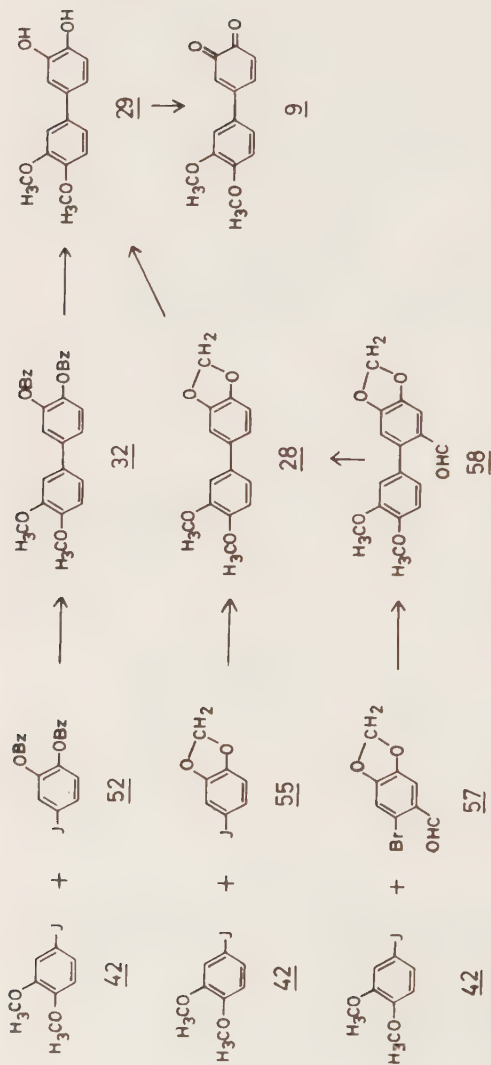
Die Synthese von 19 gelang auf zwei unabhängigen Wegen.



Zum Vergleich wurde 4-(3,4-Dimethoxyphenyl)-benzochinon-(1,2) (9) auf mehreren Wegen hergestellt.

Die bisher nicht beschriebene Synthese von 3,4,4'-Trihydroxy-biphenyl ⁴⁰⁾ und seinem Oxydationsprodukt 4-(4-Hydroxyphenyl)-benzochinon-(1,2) wurde durchgeführt.

Eine bei empfindlichen Oxydationsprodukten allgemein anwendbare Variante des WILLSTÄTTERSchen Oxydationsverfahrens wird beschrieben.



D. Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert.

Die verschiedenen Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

IR: Perkin Elmer 421

UV: Cary 14

NMR: Varian S60A (TMS als innerer Standard)

Massenspektren: Atlas CH 4

1. 3-n-Propyl-guajacol (15) ⁷⁾

Als einfachste und beste Synthesevorschrift wurde gefunden:

2-Methoxy-1-allyloxy-benzol wurde nach ²²⁾ aus Guajacol und Allylchlorid hergestellt. Das undestillierte rohe Öl wurde ohne weitere Reinigung analog zu ⁶²⁾ unter CO₂ auf 250° erhitzt, wobei Umlagerung zu 3-Allyl-guajacol eintrat, das nach Destillation in 73,5 % (bezogen auf Guajacol) erhalten wurde. Durch katalytische Hydrierung einer äthanolischen Lösung des Produkts erhielt man 15 in 94,3 % als angenehm riechendes Öl.

Sdp.₁₇ 124 - 127° (Lit. ⁶³⁾: Sdp.₂₅ 144 - 146°)

n_D²⁰ 1,5214

IR (Film): 3530, 3049, 2955, 2930, 2868, 1610, 1584, 1507, 1472, 1435,
1350, 1261, 1212, 1100, 1074, 1046, 918, 821, 770, 730 (cm⁻¹)

(CCl₄): 3551, 3049, 3002, 2959, 2930, 2870, 2842 (cm⁻¹)

2. 4,4'-Dihydroxy-5,5'-dimethoxy-3,3'-di-n-propyl-biphenyl (16)

Von einer Reihe untersuchter Oxydationsmittel (s. Tab. 1) erwies sich gewöhnliches Bleidioxid bei folgender Arbeitsweise als das beste:

In einem 250 ml-Zweihalskolben mit Wasserabscheider und Tropftrichter wurden nach ¹³⁾ 80 ml Benzol und 3,00 g käufliches PbO₂ eine Stunde unter

Rückfluß gekocht, um das den Reagenzien und der Apparatur anhaftende Wasser zu entfernen. Auf diese Maßnahme muß Wert gelegt werden, da sonst die geringen, bereits vorhandenen Wassermengen zusammen mit dem bei der Reaktion entstehenden Wasser zu einer Verklumpung und Inaktivierung des Bleidioxids führen. Darauf wurden 2,00 g Propylguajacol 15 zugetropft und 4 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei sich eine geringe Menge Wasser im Abscheider sammelte. Nach Filtrieren der Lösung, Soxhlet-Extraktion des Rückstandes mit Benzol und Abdampfen des Lösungsmittels der vereinigten Benzollösungen hinterblieb ein dunkelroter, sirupöser Rückstand, der an Kieselgel mit Benzol chromatographiert wurde. Nach einer grünen Zone aus der man 0,16 g 15 zurückgewann, folgte eine orangefarbene Zone, die 0,588 g gelblich-weiße ölige Kristalle ergab. Durch Destillation dieses Rückstandes bei 80° und 0,5 torr ließen sich noch 0,30 g 15 isolieren. Der feste Destillationsrückstand wurde aus Cyclohexan umkristallisiert und i. Hochvak. bei 110 - 120° sublimiert: 0,26 g (15,4 %) 16 vom Schmp. 119 - 120°.

$C_{20}H_{26}O_4$ (330,4)	Ber.	C 72,70	H 7,93
	Gef.	C 72,70	H 8,00

IR(KBr) 3385, 2990, 2955, 2926, 2865, 2840, 1592, 1480, 1453, 1394, 1370, 1279, 1259, 1211, 1179, 1101, 1080, 1045, 938, 840, 820, 708 (cm^{-1})

(CCl_4) 3550, 3000, 2960, 2930, 2770 (cm^{-1})

NMR (CCl_4) s 6,82 ppm (4)
s 5,51 " (2)
s 3,95 " (6)
t 2,68 " (4) (J = 8 Hz)
m 1,60 " (4) (J = 8 und 7 Hz)
t 0,99 " (6) (J = 7 Hz)

3. 4.4'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy-biphenyl (13)

a) 5-Amino-guajacol (24)

Durch Nitrieren von Veratrol (20) nach ¹⁶⁾ und alkalischer Hydrolyse

des 4-Nitro-veratrols (21) nach ¹⁷⁾ erhielt man 5-Nitro-guajacol (22). 48,0 g 22 wurden in 2 Portionen zu je 24,0 g in 150 ml Äthanol katalytisch mit 80 mg PtO_2 hydriert. Da das schwerlösliche Amin 24 ausfiel und den Katalysator einhüllte, verlief die Hydrierung sehr langsam. Gegen Ende wurden nochmals 20 mg PtO_2 zugegeben. 24 wurde nicht isoliert, da es als p-Aminophenol sehr luftempfindlich ist.

b) 5-Jod-guajacol (23)

Das 5-Amino-guajacol (24) aus der Hydrierung 3.a) wurde mittels einer Schutzgasfritte unter Stickstoff vom überstehenden Äthanol durch Absaugen befreit. Die Lösung wurde im Vakuum zur Trockne gedampft und der geringe Rückstand in der zur Diazotierung der gesamten Aminmenge berechneten Menge Schwefelsäure gelöst (45 ml konz. Schwefelsäure in 150 ml ausgekochtem Wasser). Diese Lösung spülte man unter Stickstoff in die Schutzgasfritte und löste das abgesaugte 5-Amino-guajacol (24), wobei eine tiefschwarze Lösung entstand, die von darin aufgeschlämmtem Katalysator durch Absaugen befreit wurde. Unter gutem Rühren diazotierte man mit 20,0 g NaNO_2 in 100 ml Wasser zwischen 0 und 5°; man zerstörte den Überschuß an HNO_2 durch Harnstoff und filtrierte die Lösung rasch nach 12-stündigem Stehen im Eisschrank.

Die Diazoniumsalzlösung wurde nach ¹⁸⁾ mit KJ umgesetzt. Bequemer als die dort durchgeführte Wasserdampfdestillation zur Reinigung ist es, Lösung und Rückstand auszuäthern. Nach Abdampfen des Äthers blieb ein rotes Öl zurück, das mit Petroläther (60 - 70°) erschöpfend extrahiert wurde (mit insges. ca. 1,5 l Petroläther). Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben 36,0 g (51 %) gelbliche Kristalle, die nach Umkristallisation aus Äthanol farblose, vanillinartig riechende, quadratische Kristalle vom Schmp. 40 - 42° (Lit. ¹⁸⁾: 43°) ergaben.

c) 5-Jod-guajacol-acetat (12)

36,0 g 23 wurden in 20 ml Acetanhydrid mit einer Lösung von 2 Tropfen

Schwefelsäure in 5 ml Acetanhydrid versetzt. Nach Abklingen der spontanen Erwärmung erhitze man eine halbe Stunde zum Sieden. Die Hauptmenge des Acetanhydrids veresterte man durch Kochen mit 100 ml Äthanol. Die Schwefelsäure wurde durch Zugabe von etwas CaCO_3 und Filtrieren entfernt, der gebildete Essigester und das überschüssige Äthanol durch Destillation. Nach Umkristallisieren des zurückbleibenden Kristallbreis aus Äthanol erhielt man 31,0 g (74 %) rantenförmige, farblose Kristalle vom Schmp. $62 - 64^\circ$ (Lit. ⁶⁴): $61 - 62^\circ$.

Die Ausbeute über alle Stufen bezogen auf Veratrol (20) betrug 30 %.

d) 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-biphenyl-diacetat.

31,0 g 12 wurden mit 135,0 g nach ²¹) aktiviertem Kupferpulver gut vermischt und im Bombenrohr 40 Stunden auf 250° erhitzt. Man extrahierte das Kupferpulver im Heißeextraktor mit Methanol, wobei aus dem Lösungsmittel bräunlich-weiße Kristalle ausfielen. Eine kleine Menge wurde aus Methanol umkristallisiert und i. Hochvak. sublimiert: Schmp. $197 - 200^\circ$ (Lit. ¹⁵): $195,5 - 197,5^\circ$. Die Rohausbeute betrug 9,8 g (56 %).

IR (KBr): 3012, 2950, 2845, 1751, 1592, 1578, 1492, 1458, 1431, 1370, 1360, 1254, 1206, 1188, 1168, 1120, 1040, 1013, 900, 854, 836, 800, 770 (cm^{-1})

4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-biphenyl (13), Biguajacol

9,50 g rohes Biguajacol-diacetat kochte man eine Stunde mit 125 ml 20 %iger NaOH unter Rückfluß. Beim Abkühlen fiel das helle Natriumsalz von 13 aus; es wurde abgesaugt und mit konz. HCl angesäuert, wobei ziemlich reines 13 ausfiel. Eine weitere unreinere Fraktion erhielt man durch Ansäuern der Mutterlauge mit HCl. Durch Vakuumsublimation reinigte man das Produkt und erhielt 4,46 g (63 %) einer gelblich-weißen, vanillinartig riechenden Substanz vom Schmp. $165 - 167^\circ$ (Lit. ^{15a}): 166°).

IR (KBr): 3401, 3001, 2971, 2942, 2845, 1600, 1581, 1490, 1451,
1430, 1389, 1245, 1225, 1200, 1170, 1117, 1082, 1008,
839, 808, 798, 759 (cm^{-1})

(CCl_4): 3555, 3059, 3039, 3003, 2959, 2938, 2912, 2838 (cm^{-1})

4. 3,3'-Dimethoxy-diphenochinon-(4,4') (61)

a) 150 mg 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-biphenyl (13) wurden in 30 ml CHCl_3 /Benzol (3:1) und 10 ml Äther gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 300 mg Tetrachlor-o-chinon in 4 ml Äther versetzt. Es fiel ein dunkelbraunroter Niederschlag von 61 aus, der mehrfach mit Äther und Benzol gewaschen wurde. Ansbeute: 130 mg (87 %) Schmp. 183° (Zers.) Sintern ab 178° .

b) 198 mg 13 wurden in CHCl_3 gelöst und mittels der Oxydationssäule oxydiert (s. Abb. 1). Beim Einengen der aufgefangenen Chloroformlösung fielen 146 mg (74 %) dunkelbraunrote Kristalle vom Schmp. 182° (Zers.) aus, Sintern ab 172° .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (244,2)	Ber. C 68,84	H 4,95	OCH_3 25,42
	Gef. C 67,90	H 4,95	OCH_3 24,85

IR (KBr): 3092, 2995, 2943, 1625, 1599, 1545, 1443, 1428, 1378, 1288,
1269, 1250, 1210, 1172, 1128, 999, 845, 814, 550 (cm^{-1})

UV: s. Tabelle 3

5. 5,5'-Dimethoxy-4,4'-diallyloxy-biphenyl (14)

Zu einer Lösung von 0,80 g Natrium in 50 ml Äthanol gab man 2,50 g Bi-guajacol 13 und kochte eine Stunde unter Rückfluß. Dabei bildete sich teilweise eine Suspension des Natriumsalzes von 13. Unter Rühren tropfte man 2,10 g Allylchlorid zu, kochte 12,5 Stunden unter Rückfluß und verdünnte mit 50 ml Wasser. Vom Ungelösten wurde abfiltriert. Man ätherte die

Lösung siebenmal aus, wusch die Ätherphase dreimal mit 2N-NaOH und dreimal mit Wasser. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Äthers hinterblieben gelbliche Kristalle, die nach Umkristallisation aus Äthanol 0,51 g (25 %) eines weißlich gelben Pulvers vom Schmp. $94 - 96^\circ$ ergaben.

IR (KBr): 3078, 2994, 2982, 2936, 2870, 2833, 1591, 1568, 1490, 1446, 1431, 1412, 1383, 1353, 1309, 1279, 1245, 1216, 1170, 1134, 1045, 998, 939, 922, 842, 788, 777 (cm^{-1})

Aus den vereinigten alkalischen Waschflüssigkeiten und dem vor dem Ausäthern abfiltrierten Rückstand gewann man 0,93 g 13 zurück.

6. 4.4'-Dihydroxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-diallyl-biphenyl (17)

0,50 g 5,5'-Dimethoxy-4.4'-diallyloxy-biphenyl (14) wurden in 15 ml Diäthylanilin unter CO_2 vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels nahm man den Rückstand in Äther auf, wusch je zweimal mit 2N- H_2SO_4 und Wasser und trocknete über Na_2SO_4 . Nach Abziehen des Äthers und zweimaliger Umkristallisation aus Methanol erhielt man 0,24 g (47%) farblose, stäbchenförmige Kristalle vom Schmp. $118,5 - 120,5^\circ$. Zur Analyse sublimierte man die Substanz i. Hochvak. bei 110° .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (326,4)	Ber. C 73,60	H 6,79
	Gef. C 73,79	H 6,78

IR (KBr): 3410, 3073, 2992, 2969, 2930, 2841, 1626, 1592, 1478, 1448, 1439, 1389, 1369, 1260, 1221, 1208, 1073, 1050, 899, 818 (cm^{-1})

7. 4.4'-Dihydroxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-di-n-propyl-biphenyl (16)

0,229 g 17 wurden in 25 ml Äther katalytisch mit 43 mg PtO_2 hydriert.

Die erhaltenen braunen Kristalle reinigte man durch Umkristallisation aus Cyclohexan und zweimalige Sublimation i. Hochvak. bei $110 - 120^{\circ}$, wobei 0,120 g (50 %) farblose Kristalle erhalten wurden: Schmp. $119 - 120^{\circ}$.

Mit dem Produkt 16 der oxydativen Kupplung aus 2. trat beim Misch-Schmelzpunkt keine Depression auf. Die IR- und NMR-Spektren sind identisch.

8. 5,5'-Dimethoxy-3,3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4,4') (62)

- a) 167 mg 4,4'-Dihydroxy-5,5'-dimethoxy-3,3'-di-n-propyl-biphenyl (16) in 5 ml Äther wurden mit 250 mg Tetrachlor-o-chinon in 5 ml Äther versetzt. Dabei fielen 53 mg (32 %) ziegelrote Kristalle von 62 aus: Schmp $165 - 170^{\circ}$ (Zers.)

$C_{20}H_{26}O_4$ (330,4)	Ber. C	72,20	H	7,93
	Gef. C	73,15	H	7,36

- b) 170,8 mg 16 wurden in 5 ml Eisessig gelöst und tropfenweise mit einer lauwarmen Lösung von 253,7 mg Blei-tetraacetat in 3 ml Eisessig versetzt. Es trat sofort Rotfärbung auf. Bei Verdünnen mit Wasser fielen 116,8 mg (69 %) ziegelrote Kristalle von 62 aus: Schmp. ab 155° (Zers.).

- c) 157 mg (16) in 5 ml Benzol wurden mit 1,0 g geglühtem Natriumsulfat und 1,0 g Ag_2O ¹¹⁾ 15 Minuten lang gerührt. Nach Abfiltrieren und Einengen blieben rote schmierige Kristalle, die mit wenig Äther gewaschen und abfiltriert wurden: 100 mg (64 %) ziegelrote Kristalle vom Schmp. $165 - 170^{\circ}$ (Zers.).

IR (KBr): 2952, 2923, 2863, 1600, 1586, 1551, 1450, 1361, 1258, 1239, 1210, 1093, 1052, 860, 822 (cm^{-1})

(CCl_4): 3004, 2964, 2933, 2874, 2835 (cm^{-1})

UV: s. Tabelle 3

9. 4.5.4'.5'-Tetrahydroxy-3.3'-di-n-propyl-biphenyl (18)

0,990 g 16 wurden mit 5,0 g Pyridiniumchlorid nach ²⁴⁾ unter Überleiten von Stickstoff auf 200° erhitzt und 5,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Ab 190° war in dem schwarzen Reaktionsgemisch eine schwache Gasentwicklung zu beobachten. Der erkaltete, feste, hellgraue Rückstand wurde in 2N-H₂SO₄ unter Erwärmen aufgenommen, wobei weißliche Flocken von 18 ungelöst blieben und abgesaugt wurden: 0,780 g (86 %). Sublimation i.Hochvak. bei 180° ergab 0,560 g (62 %) analysenreines Produkt vom Schmp. 185 - 186°.

C ₁₈ H ₂₂ O ₄ (302,4)	Ber.	C 71,50	H 7,33
	Gef.	C 71,59	H 7,30

IR (KBr): 3440, 3260, 2958, 2920, 2858, 1589, 1498, 1476, 1448, 1437, 1398, 1346, 1315, 1273, 1223, 1185, 1090, 970, 854, 837, 822 (cm⁻¹)

(CCl₄): 3613, 3565, 2960, 2930, 2874 (cm⁻¹)

NMR (Deuteroacetone):

s	8,35 ppm	(2)	
m	6,76	"	(4)
s	3,57	"	(2)
t	2,70	"	(4) J = 7 Hz
m	1,70	"	(4) J = 7 Hz
t	1,00	"	(6) J = 7 Hz

10. 5.5'-Dihydroxy-3.3'-di-n-propyl-diphenochinon-(4.4') (19)

0,200 g 4.5.4'.5'-Tetrahydroxy-3.3'-di-n-propyl-biphenyl (18) wurden in 15 ml Chloroform und 40 Tropfen Dioxan unter leichtem Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von 0,165 g Tetrachlor-o-benzochinon in 2 ml Chloroform unter Rühren vermischt. Aus der schwarzroten, zunächst klaren Lösung fielen nach wenigen Sekunden dunkle Kristalle aus, die durch zweimaliges Lösen in Chloroform und Ausfällen mit n-Pentan gereinigt wurden: 0,104 g

(52 %) dunkelrotviolette, metallisch glänzende Nadeln, die bei 162 - 165° unter Zersetzung schmelzen (Sintern ab 155°).

$C_{18}H_{20}O_4$ (300,3)	Ber.	C 71,98	H 6,71
	Gef.	C 72,05	H 6,78

IR (KBr): 3390, 2951, 2925, 2864, 1582, 1570, 1558, 1430, 1365, 1292, 1209, 1088, 980, 860, 785, 688 (cm^{-1})

(CCl_4): 3400, 2965, 2934, 2875 (cm^{-1})

UV: s. Tabelle 3

11. Versuche zur einseitigen Methylenätherbildung an 3,4,3',4'-Tetrahydroxy-biphenyl (26)

26 wurde durch Ätherspaltung nach ²⁴⁾ aus 3,4,3',4'-Tetramethoxy-biphenyl (25) ⁶⁵⁾ erhalten. Dichlor-diphenyl-methan wurde nach ⁶⁶⁾ hergestellt.

a) 3,4,3',4'-Bis-diphenylmethylenedioxy-biphenyl (37)

Analog zu ^{27d)} wurden 2,50 g 26 unter Stickstoff mit 2,40 g Dichlor-diphenyl-methan 15 Minuten auf 200° erhitzt, wobei HCl entwich. Der braune feste Rückstand wurde mit Benzol ausgekocht, wobei 1,20 g braunes Pulver zurückblieben, das nach IR-Spektrum unumgesetztes 26 war. Die Benzollösung wurde an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Aus der ersten Fraktion erhielt man nach Abdampfen des Lösungsmittels ölige gelbliche Kristalle, die durch Lösen in $CHCl_3$ und Ausfällen mit Benzol gereinigt wurden. Sublimation i. Hochvak. bei 190 - 200° ergab 0,90 g (28 % bezogen auf umgesetztes 26) farblose Kristalle von 37: Schmp.: 205 - 205,5°.

$C_{38}H_{26}O_4$ (546,6)	Ber.	C 83,50	H 4,79
	Gef.	C 83,38	H 4,77

IR (KBr): 3060, 3020, 1470, 1438, 1410, 1304, 1252, 1222, 1194, 1074, 1032, 1006, 940, 922, 908, 894, 840, 805, 778, 772, 744, 687, 631 (cm^{-1})

NMR (CCl_4): zeigt ein kompliziertes Multiplett bei 6,8 - 7,7 ppm

3'.4'-Dihydroxy-3.4-diphenylmethylenedioxy-biphenyl (35)

Aus der mit Chloroform eluierten 2. Fraktion isolierte man 0,32 g einer festen schwarzvioletten Substanz, die im Dünnschichtchromatogramm an Kieselgelplatten im System Benzol/Eisessig (9:1) eine Hauptkomponente zeigte, die sich mit diazotierter Sulfanilsäure anfärben ließ. Eine weitere Reinigung durch Säulenchromatographie war erfolglos. Präparative Schichtchromatographie an 1,5 mm-Kieselgelplatten im System Benzol/Eisessig (9:1) gab ein schon weitgehend reines Produkt 35, das sich bei Sublimation i.Hochvak. (160°) oder bei längerem Stehen in acetonischer Lösung zu 26 und Benzophenon zersetzt.

- b) 1,10 g 26 in 20 ml Dimethylformamid wurden unter Rückfluß gekocht und mit 1,06 g Dichlordiphenyl-methan in 5 ml Dimethylformamid tropfenweise versetzt. Nach 2 Stunden Kochen unter Rückfluß versetzte man die erkaltete Lösung mit 75 ml Wasser, wobei sich eine Emulsion bildete, die mit Äther extrahiert wurde. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterblieb ein rotes Öl, das im Dünnschichtchromatogramm 35 zeigte. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Eisessig (9:1) ergab nacheinander:

- 1) Bismethylenäther 37 in Spuren
- 2) 0,41 g Benzophenon (50 %)
- 3) ein Gemisch aus Benzophenon 35 und 26, das wie unter 9. d) aufgearbeitet wurde.

- c) Zu 2,50 g 26 in 15 ml Triglyme wurden 2,40 g Dichlordiphenyl-methan in 5 ml Triglyme getropft und das Reaktionsgemisch 3 Stunden unter Stickstoff gekocht, wobei HCl-Entwicklung eintrat. Säulenchromatographie an SiO_2 mit Benzol/Aceton (4:1) ergab nach einer öligen, hauptsächlich Benzophenon enthaltenden, Fraktion eine dunkle ölige Masse, die 35 enthielt. Bei Anskochen dieses Fraktionsrückstandes mit Benzol blieben 0,36 g 26 ungelöst. Die benzolische Lösung hinter-

ließ beim Abdampfen ein braunes teilweise erstarrendes Öl, das im Dünnschichtchromatogramm neben wenig 26 und 37 viel 35 zeigte. Anarbeiten wie unter 9. d).

d) Zu 2,20 g 26 in 10 ml Veratrol (20), die unter Rückfluß und Überleiten von Stickstoff gekocht wurden, tropfte man eine Lösung von 2,10 g Dichlor-diphenyl-methan in 5 ml Veratrol, wobei sich HCl entwickelte. Das Gemisch wurde 6 Stunden weitergekocht. Säulenchromatographie der Veratrol-Lösung an SiO₂ ergab:

- 1) mit Benzol 0,40 g 37 (11 %)
- 2) mit Benzol: Veratrol (20)
- 3) mit CHCl₃: 1,8 g braunrote Schmierer
- 4) mit Aceton: 750 mg 26

Fraktion 3) sowie die entsprechenden Fraktionen der Versuche 9. b) und c), die laut Dünnschichtchromatogramm 35 enthielten, wurden durch präparative Schichtchromatographie an 1,5 mm-SiO₂-Platten mit Benzol/Eisessig (9:1) getrennt. Die mit diazotierter Sulfanilsäure anfärbbare Zone wurde abgekratzt und mit Essigester extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben schmierige Kristalle, die nicht durch Sublimation i. Hochvak. gereinigt werden konnten, da sie zu 26 und Benzophenon zerfielen. Eine erste Reinigung der Kristalle wurde durch Chromatographie an einer kurzen SiO₂-Säule mit Benzol, Einengen des Eluats und Ausfällen mit Cyclohexan erreicht: farblose Kristalle vom Schmp. 75°. Fünfmaliges Umfällen durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Pentan brachte keine weitere Reinigung. In Lösung trat jeweils geringfügige Zersetzung zu 26 und Benzophenon ein. Mehrstündige Trocknung i. Hochvak. bei 40 - 60° ergab 35, eine farblose Substanz vom Schmp. 137,5 - 138,5°. Aus den Ansätzen 9. b) - d) wurden 0,40 g 35 isoliert.

C ₂₅ H ₁₈ O ₄ (382,4)	Ber.	C	78,52	H	4,74
	Gef.	C	79,21	H	4,82

IR (KBr): 3480, 3380, 1582, 1471, 1432, 1245, 1220, 1192, 1160,
1089, 1024, 1000, 932, 838, 785, 762, 752, 678 (cm^{-1})

(CCl_4) : 3611, 3569, 3064, 3035 (cm^{-1})

Für die angenommene Struktur sprechen die Analyse, die Löslichkeit in CCl_4 , die bei 26 zu gering ist um ein Lösungsspektrum der Substanz aufzunehmen, und besonders das Lösungsspektrum mit einer freien und einer gebundenen OH-Bande (s. Abb. 4, Tab. 2)

12. Versuch zur Darstellung von 3'.4'-Dimethoxy-3.4-diacetoxy-
biphenyl (27) durch Ullmann-Reaktion.

4-Brom-brenzcatechin-diacetat (39)

31,0 g 4-Brom-brenzcatechin ⁽⁶⁷⁾ wurden mit 100 g Acetanhydrid und 10,0 g geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Das erkaltete Gemisch wurde zur Hydrolyse des Acetanhydrids mit Wasser versetzt. Man extrahierte die wäßrige Lösung mit Äther, neutralisierte durch Waschen der Ätherphase mit Sodalösung und Wasser und trocknete über geglühtem Na_2SO_4 . Nach Abziehen des Äthers destillierte man das zurückbleibende Öl bei 14 torr. Die Fraktion zwischen 183 und 189° wurde aufgefangen: 28,0 g (63 %)

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}$ (273,1)	Ber. C 43,98	H 3,32	Br 29,26
	Gef. C 43,82	H 3,19	Br 30,10

IR (Film): 1764, 1582, 1478, 1420, 1390, 1361, 1248, 1230, 1195, 1160,
1106, 1003, 917, 892, 867, 832 (cm^{-1})

Versuch der unsymmetrischen Ullmann-Reaktion mit 4-Brom-veratrol (38) ⁽⁶⁸⁾ und
4-Brom-brenzcatechin-diacetat (39)

23,0 g 38 und 28,0 g 39 wurden mit 65 g aktiviertem Kupferpulver ⁽²¹⁾ kurz bis auf 300° erhitzt und 2 Stunden bei 250 - 280° gehalten. Da die erkaltete Reaktionsmischung nach Essigsäure roch, wurde bei der Anarbeitung des Benzolextrakts besonders nach vermuteten Biphenyl-Derivaten mit

phenolischem Charakter gesucht. Außer unumgesetzten Ausgangsprodukten konnten aus den schwarzen Schmieren keine definierten Substanzen isoliert werden.

Eine Wiederholung des Versuchs mit Erhitzen des Gemischs bis 225° führte zu demselben Ergebnis. Von einer Weiterbearbeitung wurde abgesehen.

13. Versuch zur Synthese von 3',4'-Dihydroxy-3,4-dimethoxy-biphenyl (29) durch Bachmann-Gomberg-Reaktion von diazotiertem 4-Amino-veratrol 31 mit Brenzcatechin (30).

Analog zur Synthese von 4-Phenyl-brenzcatechin (41) ²⁹⁾ wurden 24,9 g 4-Amino-veratrol in 75 ml halbkonz. HCl mit einer Lösung von 11,3 g Natriumnitrit in 30 ml Wasser diazotiert (bei $0 - 5^{\circ}$) und unter heftigem Rühren zu einer 75° warmen Lösung von 25,0 g Brenzcatechin (30) in 10 ml Wasser getropft, wobei heftige Stickstoffentwicklung eintrat. Nach Beendigung der Reaktion unterwarf man die dunkle Lösung mit den schwarzen sirupösen Schmieren einer Wasserdampfdestillation. Es wurden 2 l Destillat aufgefangen und ausgeäthert. Nach Trocknen über CaCl_2 und Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein rotes Öl, das an einer Kieselgelsäule mit CHCl_3 chromatographiert wurde. Die am raschesten wandernde Zone enthielt 6,0 g (27 %) Veratrol (20). Außerdem wurden 8,0 g 30 aus dem Destillationsrückstand zurückgewonnen. Weitere definierte Produkte konnten nicht isoliert werden.

14. Versuch zur Verkochung von 5-Amino-4-hydroxy-biphenyl (40) zu 4-Phenyl-brenzcatechin (41)

40 wurde durch Dithionit-Reduktion ³¹⁾ von 3-Benzolazo-4-hydroxy-biphenyl hergestellt. Aus 3,88 g 40 wurde durch Kochen mit 40 ml 20 %iger Schwefelsäure das schwefelsaure Salz gebildet, das beim Erkalten auskristallisierte. Die Suspension versetzte man tropfenweise mit einer gesättigten Lösung

von 1,50 g Natriumnitrit. Dabei war jedoch keine Auflösung des Niederschlags zu beobachten; mit KJ-Stärke-Papier ließ sich auch lange nach dem ersten Zutropfen HNO_2 nachweisen. Wegen dieser Reaktionshemmung wurde nach Zugabe der gesamten HNO_2 -Menge langsam auf dem Wasserbad erwärmt. Ab $60 - 70^\circ$ wurde starkes Gasen beobachtet. Gleichzeitig ging das Aminsalt in Lösung. Es bildete sich ein schwarzer Teer, der in CHCl_3 aufgenommen und an Kieselgel mit CHCl_3 chromatographiert wurde. Das Lösungsmittel des Eluats wurde abgedampft, der dunkle Rückstand mit heißem Petroläther ($60 - 70^\circ$) extrahiert. Beim Erkalten fielen dunkle Kristallnadeln aus, die durch Sublimation i. Hochvak. eine weiße Substanz vom Schmp. $165 - 166^\circ$ ergaben: $0,128 \text{ g}$ (3%). Nach dem IR-Spektrum handelte es sich um 4-Hydroxy-biphenyl. Ein weiteres definiertes Produkt ließ sich auch bei Wiederholung der Verkokung in Gegenwart von CuSO_4 nicht isolieren.

15. 4'-Nitro-3,4-dimethoxy-biphenyl (47)

- a) $69,60 \text{ g}$ 4-Nitro-anilin wurden in 100 ml HCl gelöst und bei $0 - 8^\circ$ mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von $35,0 \text{ g}$ Na-nitrit diazotiert. Die filtrierte Lösung wurde mit 100 ml Veratrol (20) überschichtet und unter heftigem Rühren tropfenweise mit 180 ml 5N-NaOH versetzt, wobei heftige Gasentwicklung eintrat. Nach Abklingen der Reaktion erwärmte man eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Es fiel eine braune, ölige, halbfeste Masse aus, die nach Ansäuern der überstehenden wäßrigen Phase mit verd. Schwefelsäure wasserdampfdestilliert wurde. Dabei gingen $73,5 \text{ g}$ Veratrol (20) über, die durch Destillation zurückgewonnen wurden. Als Rückstand der Wasserdampfdestillation blieben 42 g einer braunen, festen, teilweise kristallinen Masse. Heißeextraktion mit Benzol und nachfolgende Säulenchromatographie des Eluats an Al_2O_3 (Akt. 2 - 3) ergab eine gelbe bis gelborange Fraktion, aus der $9,95 \text{ g}$ (8%) gelbe Säulen und Nadeln von 47 isoliert wurden, die nach Umkristallisation aus Benzol und Sublimation i. Hochvak. einen Schmp. von $132,5 - 133,5^\circ$ zeigten.

$C_{14}H_{13}O_4N$ (259,3)	Ber.	C 64,86	H 5,05	N 5,40
	Gef.	C 64,96	H 5,11	N 5,51

MG (osmometrisch, $CHCl_3$): 254

IR (KBr): 2952, 2920, 2830, 1590, 1580, 1571, 1502, 1475, 1456,
1430, 1410, 1388, 1330, 1313, 1292, 1270, 1238, 1208,
1160, 1133, 1093, 1010, 893, 888, 802, 756, 744, 688 (cm^{-1})

(CCl_4): 3054, 3002, 2954, 2934, 2906, 2835 (cm^{-1})

NMR ($CDCl_3$): AB-Spektrum mit Schwerpunkt bei 8,07 ppm (4) ($J_{AB} = 9$ Hz)
m 6,9 - 7,5 ppm (3)
s 4,0 ppm (3)
s 3,7 ppm (3)

Beweis der Verknüpfungsstelle: s. S.17

Nach Heißextraktion des Rückstands mit $CHCl_3$ erhielt man ein gelbes Produkt, das i. Hochvak. sublimiert wurde und folgende Analyse ergab:

C 50,15; H 6,05; N 24,48
Zersp. 233 - 240°

Die Struktur wurde nicht aufgeklärt.

b) Analog zu ³⁵⁾ wurden 23,70 g trockenes p-Nitrobenzol-diazonium-tetrafluorborat ⁶⁹⁾ in 100 ml 20 suspendiert und 7,90 g trockenes, frisch destilliertes Pyridin unter Rühren zugetropft. Unter Stickstoffentwicklung erwärmte sich die Lösung spontan und mute gekühlt werden. Nach Abklingen der Reaktion erwärmte man eine Stunde lang mit dem Wasserbad auf 75°. Durch Wasserdampfdestillation konnten 50 g 20 zurückgewonnen werden. Der im Destillationskolben zurückbleibende schwarze Sirup wurde vom Wasser dekantiert, in Benzol aufgenommen und zur Trocknung über eine kurze Al_2O_3 -Säule (Akt. 1) geschickt. Einengen der Benzollösung und Chromatographie an Al_2O_3 (Akt. 2 - 3) mit nachfolgender dreimaliger Umkristallisation aus Benzol führte zu 7,38 g (29 %) 47, das nach Schmelzpunkt und Spektren mit dem obigen Produkt identisch ist.

c) Der Versuch, 47 durch unsymmetrische Ullmann-Reaktion aus 17,0 g 4-Brom-nitrobenzol (46) und 13,0 g 4-Jod-veratrol (42), die mit 30 g Kupferpulver ²¹⁾ 4 Stunden auf 250° erhitzt wurden, herzustellen, mißlang. Bei der chromatographischen Aufarbeitung konnten nur 3,50 g (40 %) Biveratrol 25, 1,05 g 46 und 13 mg (0,1 %) 4.4'-Dinitro-biphenyl isoliert werden, das durch Schmp. und Massenspektrum identifiziert wurde. Auch dünn-schichtchromatographisch ließ sich 47 nicht nachweisen.

16. 4'-Amino-3,4-dimethoxy-biphenyl (49)

9,00 g 4'-Nitro-3,4-dimethoxy-biphenyl (47) wurden in 100 ml Äthanol und 50 ml Äther teils gelöst, teils suspendiert und mit 100 mg PtO₂ versetzt. Unter heftigem Schütteln wurden ca. 2,5 l Wasserstoff aufgenommen (theoret. 2,33 l). Während der Hydrierung ging das ungelöste 47 in Lösung, während das gebildete Amin 49 weiß ausfiel und den Katalysator einhüllte, so daß gegen Ende der Hydrierung 60 mg PtO₂ nachgegeben werden mußten. Umkristallisation aus Benzol/Äthanol ergab 8,0 g (quant. Ausbeute) einer leicht gelblich gefärbten Substanz, die auch nach mehrfachem Umkristallisieren nicht rein weiß zu erhalten war: Schmp. 156 - 159°.

C ₁₄ H ₁₅ NO ₂ (229,3)	Ber.	C 73,34	H 6,59	N 6,11
	Gef.	C 73,32	H 6,60	N 6,11

4'-Acetamino-3,4-dimethoxy-biphenyl

109,8 mg 49 wurden in 3 ml Acetanhydrid mit 0,5 ml Pyridin bis zur völligen Lösung des Amins erwärmt und 2 Tage stehen gelassen. Das Acetanhydrid wurde mit Wasser zersetzt, wobei 106,3 mg (82 %) des weißlich-gelben Acetylprodukts von 49 ausfielen; Schmp. nach dreimaliger Sublimation i. Hochvak. 189 - 190°.

C ₁₆ H ₁₇ NO ₃ (271,3)	Ber.	C 70,83	H 6,32	N 5,16
	Gef.	C 70,96	H 6,31	N 5,14

IR (KBr): 3288, 2991, 2950, 2927, 2900, 2828, 1647, 1588, 1512,
1492, 1451, 1463, 1428, 1407, 1388, 1360, 1303, 1237, 1207
1162, 1131, 1013, 813, 799, 764 (cm^{-1})
(CCl_4): 3440, 2994, 2948, 2928, 2902, 2830 (cm^{-1})

17. 4-Phenyl-veratrol (51)

a) Durch Desaminierung von 4'-Amino-3,4-dimethoxy-biphenyl (49)

1,00 g des schwefelsauren Salzes von 49 wurde bei 0 - 5° mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 0,22 g Natriumnitrit diazotiert. Die filtrierte Diazoniumsalzlösung wurde in der Kälte zu 40 ml 50 %iger unterphosphoriger Säure gegeben und 3 Tage im Eisschrank stehen gelassen. Die ausgefallenen farblosen Kristalle wurden im Exsikkator über konz. H_2SO_4 getrocknet und nach Chromatographie mit Benzol an Kieselgel i. Hochvak. sublimiert. Man erhielt 0,281 g (42 %) farblose Kristalle vom Schmp. 70 - 71° (Lit. ^{36b}): 70,5°).

b) Durch Bachmann-Gomberg-Reaktion

10,00 g 4-Amino-veratrol wurden in 15 ml konz. Salzsäure gelöst und bei 0 - 5° mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 4,55 g Natriumnitrit diazotiert. Die Lösung überschichtete man mit 150 ml Benzol und tropfte unter heftigem Rühren und guter Kühlung durch ein Eisbad 5N-NaOH bis zur alkalischen Reaktion der Lösung zu. Nach Abklingen der lebhaften Stickstoffentwicklung wurde auf dem Wasserbad eine halbe Stunde auf 70° erwärmt. Man trennte die schwarzrote Benzolphase ab, extrahierte die wäßrige Phase durch Annschütteln mit Benzol und wusch die vereinigten Benzolschichten mit 2N-HCl, bis die Waschflüssigkeit farblos war. Nach Trocknen der Benzollösung über CaCl_2 , Einengen und Chromatographie an einer Al_2O_3 -Säule (Akt. 1) isolierte man fast farblose Kristalle, die nach zweimaliger Umkristallisation aus Cyclohexan bei 70,5 - 71,5° schmolzen: 2,58 g (18 %) 51. Das IR-Spektrum stimmte mit dem des unter 17. a) erhaltenen Produkts überein.

18. 4'-Hydroxy-3,4-dimethoxy-biphenyl (33)

5,70 g trockenes schwefelsaures Salz von 4'-Amino-3,4-dihydroxy-biphenyl (49) wurden in 2N-H₂SO₄ mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 1,0 g Natriumnitrit bei 0 - 5° diazotiert. Nach Zerstörung des Nitritüberschusses mit Sulfaminsäure erwärmte man die Lösung zunächst langsam und erhitzte bei Nachlassen der Stickstoffentwicklung zum Sieden. Es fielen 3,7 g gelblich-weiße Flocken aus, die isoliert, getrocknet und an einer Kieselgelsäule mit CHCl₃/Aceton (1:1) chromatographiert wurden. Man erhielt 3,03 g (73 %) gelblich-weiße Kristalle, die nach Sublimation i. Hochvak. bei 168 - 169° schmolzen.

C ₁₄ H ₁₃ O ₃ (230,3)	Ber.	C 73,02	H 6,13
	Gef.	C 73,29	H 6,16

IR (KBr): 3422, 3006, 2991, 2946, 2930, 2830, 1598, 1582, 1568, 1490, 1446, 1438, 1423, 1392, 1352, 1310, 1285, 1263, 1254, 1230, 1207, 1157, 1126, 1010, 852, 820, 808, 798, 754 (cm⁻¹)

(CCl₄): 3609, 3035, 3000, 2950, 2931, 2905, 2834 (cm⁻¹)

3'.4'-Dimethoxy-4-acetoxy-biphenyl

183,8 mg 33 wurden in 3 ml Acetanhydrid mit einem Tropfen konz. H₂SO₄ versetzt. Nach kurzem Erwärmen hydrolysierte man durch Eingießen in 50 ml Wasser und Erhitzen zum Sieden. Beim Abkühlen fielen weiße Kristalle aus, die isoliert, getrocknet und mit Benzol an Kieselgel chromatographiert wurden. Man erhielt 120,1 mg (55 %) weißliche Kristalle, die nach zweimaliger Sublimation i. Hochvak. einen Schmp. von 115,5 - 116,5° hatten.

C ₁₆ H ₁₆ O ₄ (272,3)	Ber.	C 70,57	H 5,92
	Gef.	C 70,54	H 5,92

IR (KBr): 2995, 2950, 2930, 2832, 1734, 1592, 1580, 1525, 1486, 1446, 1432, 1388, 1355, 1323, 1285, 1242, 1218, 1204, 1194, 1178, 1160, 1130, 1012, 908, 864, 834, 808, 789, 752, 619 (cm⁻¹)

19. Versuch zur Darstellung von 3'.4'-Dimethoxy-4-benzyloxy-biphenyl (44)

4-Bromphenol-benzyläther (43)

In eine Lösung von 4,6 g Natrium in 100 ml Äthanol brachte man portionsweise 34,2 g 4-Bromphenol ein, tropfte 34,6 g Benzylbromid zu und kochte 6 Stunden unter Rückfluß. Dabei fiel NaBr aus. Nach Abkühlen der filtrierten Lösung fielen große Kristallblätter aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 62 - 63° schmolzen. Ausbeute 37,0 g (71 %).

$C_{13}H_{11}OBr$ (265,2)	Ber.	C 58,88	H 4,94	Br 30,14
	Gef.	C 59,43	H 4,35	Br 30,02

IR (KBr): 1575, 1562, 1473, 1439, 1366, 1299, 1278, 1235, 1160, 1060, 1030, 988, 892, 813, 800, 782, 745 (cm^{-1})

4.4'-Dibenzyloxy-biphenyl (45)

20,0 g 4-Jod-veratrol (42) und 10,0 g 43 wurden mit 20 g Kupferpulver²¹⁾ eine Stunde auf 250 - 270° erhitzt. Heißeextraktion mit Methanol gab nach Abdampfen des Lösungsmittels einen schwarzen, teilweise benzollöslichen Sirup. Chromatographisch ließen sich an einer Kieselgelsäule aus der Benzolphase neben Spuren 42 nur 3,3 g Biveratrol 25 (32 %) gewinnen. Der benzolunlösliche Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert und i. Hochvak. sublimiert: 0,051 g (0,7 %) farblose Kristalle von 4.4'-Dibenzyloxy-biphenyl (45) vom Schmp. 216,5 - 217,5° wurden isoliert.

$C_{26}H_{22}O_2$ (366,4)	Ber.	C 85,21	H 6,05
	Gef.	C 84,85	H 6,15

MG (massenspektrometrisch): 366

IR (KBr): 3060, 3032, 2936, 2903, 2859, 1595, 1490, 1457, 1443, 1368, 1262, 1238, 1168, 1024, 1000, 988, 910, 850, 818, 801, 735, 690, 685, 620 (cm^{-1})

Bei einer Wiederholung der Reaktion mit umgekehrten Mengenverhältnissen von 42 und 43 wurden dieselben Reaktionsprodukte in anderen Ausbeuten,

jedoch keine Spur des unsymmetrischen Produkts gefunden.

20. Synthese von 3'.4'-Dihydroxy-3.4-dimethoxy-biphenyl (29) durch Teuber-Oxydation ³²⁾

In 100 ml Wasser und 25 ml M/6-KH₂PO₄-Lösung wurden bei 0 - 5° 1,5 g Kalium-nitroso-disulfonat gelöst. Unter heftigem Rühren fügte man eine Lösung von 0,385 g 4'-Hydroxy-3.4-dimethoxy-biphenyl (33) in 100 ml Aceton zu der violetten Lösung hinzu, worauf das Gemisch 15 Minuten in der Kälte weitergerührt wurde. Man extrahierte mit CHCl₃ und preßte die dunkelrote Lösung zur raschen Trocknung über eine mit geglühtem Natriumsulfat gefüllte Säule. Die nach Abdampfen des Chloroforms in der Kälte zurückbleibenden rotschwarzen Schmierer zeigten im Dünnschichtchromatogramm, daß 4-(3.4-Dimethoxy-phenyl)-benzochinon-(1.2) (9), das o-Chinon von 29, als Hauptprodukt neben vielen Verunreinigungen vorlag, die auch durch Lösen in Aceton und Fällen mit n-Pentan nicht abgetrennt wurden. Deshalb reduzierte man das rohe 9 in methanolisch-wäßriger Lösung mit 1 g Natrium-dithionit. Durch Ätherextraktion der gelblichen Lösung, Trocknen über Natrium-sulfat und Abdampfen des Äthers erhielt man weißlich-gelbe Kristalle, die in Methanol gelöst und mit n-Pentan gefällt wurden. Nach Sublimation i.Hochvak. erhielt man 100,0 mg (24 %) einer weißen Substanz 29, die ab 170° schmolz und nach dem Dünnschichtchromatogramm noch spurenweise mit anderen Substanzen verunreinigt war. Von einer weiteren Reinigung wurde abgesehen, da auf anderen Wegen (s.u.) ein reineres Produkt leichter zu erhalten war.

Analyse und Spektren siehe 23.

21. 3'.4'-Dimethoxy-3.4-dibenzylloxy-biphenyl (32)

4-Jod-brenzcatechin-dibenzyläther (52)

42,0 g Brenzcatechin-dibenzyläther ⁷⁰⁾ wurden in 200 ml Äthanol unter Rückfluß bei heftigem Rühren gekocht. In diese Lösung trug man portionsweise 30 g Jod und 16 g Quecksilberoxid ein und kochte 10 Stunden weiter.

Dabei blieb die Jodfarbe bestehen. Deshalb wurden 10 g aktives Mangandioxid ¹⁵⁾ zugegeben, wobei sofort Entfärbung eintrat. Die heiße Lösung wurde abgesaugt, der Rückstand erschöpfend mit Äthanol gewaschen. Die aus dieser Lösung isolierten rötlichen Kristalle wurden in Benzol aufgenommen und zur Entfernung von Jodspuren mit Thiosulfatlösung gewaschen. Nach Trocknen über geglühtem Natriumsulfat und Abdampfen des Benzols blieben mit Öl durchsetzte Kristalle, die durch Lösen in heißem Methanol und langsame Anskristallisation im heißen Wasserbad gereinigt wurden. Schnelles Abkühlen führt zu öligen, unsauberen Kristallen. Man erhielt 33,0 g (55 %) farbl. Kristalle vom Schmp. 65 - 67°. Eine Analysenprobe wurde nochmals umkristallisiert und i.Hochvak. sublimiert.

$C_{20}H_{17}JO_2$ (416,3)	Ber. C 57,70	H 4,12	J 30,49
	Gef. C 57,70	H 4,05	J 30,58

IR (KBr): 3060, 3031, 2932, 2865, 1565, 1490, 1454, 1444, 1354, 1308, 1239, 1200, 1128, 992, 980, 912, 867, 838, 791, 745, 691, 635, 614, 568 (cm^{-1})

3.4.3'.4'-Tetrabenzzyloxy-biphenyl (53) und 3'.4'-Dimethoxy-3.4-dibenzzyloxy-biphenyl (32)

4,20 g 4-Jod-dibenzzyloxy-benzol (52) wurden mit 8,00 g 4-Jodveratrol (42) (dreifach molarer Überschuß) und 15 g Kupferpulver ²¹⁾ gut im Mörser vermisch. Man erhitzte das Gemisch sehr rasch im vorgeheizten Metallbad auf 250 - 260° und hielt es 10 Minuten bei dieser Temperatur. Die erkaltete Masse wurde mit Benzol im Heißeextraktor extrahiert, die erhaltene braunschwarze Lösung an einer Säule mit Kieselgel (< 0,08 mm) chromatographiert: Mit Benzol eluierte man Spuren von Veratrol (20) als rotes Öl, das verworfen wurde. Mit Chloroform wusch man zunächst einen rotbraunen Sirup aus, der teilweise kristallin erstarrte. Umkristallisation aus Benzol ergab 47 mg (2 %) farblose Kristalle, die nach Schmp. 157 - 158° und Spektrenvergleich mit einem auf unabhängigem Wege dargestellten Produkt (s. 22.) 3.4.3'.4'-Tetrabenzzyloxy-biphenyl (53) ist.

IR (KBr): 3058, 3030, 2920, 2885, 2850, 1594, 1562, 1490, 1444,
1383, 1368, 1250, 1208, 1132, 1046, 1008, 837, 782, 729,
688 (cm^{-1})

Es folgte eine zweite CHCl_3 -Fraktion, aus der bräunliche Kristalle isoliert wurden, die nach erneuter Chromatographie an Al_2O_3 mit Benzol 1,47 g gelbliche Kristalle ergaben. Sie wurden zweimal aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 0,413 g (10 %) farblose Nadeln vom Schmp. $114,5 - 115,5^\circ$, die nach Analyse und Spektrum die gesuchte Verbindung 32 waren.

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (426,5)	Ber.	C 78,85	H 6,14
	Gef.	C 78,85	H 6,19

IR (KBr): 1588, 1567, 1498, 1451, 1443, 1431, 1398, 1375, 1310, 1268,
1240, 1200, 1144, 1014, 831, 804, 795, 760, 734, 689 (cm^{-1})

(CCl_4): 3088, 3064, 3032, 2999, 2949, 2932, 2903, 2832 (cm^{-1})

Als letzte Chloroform-Fraktion erhielt man eine Lösung von 0,620 g (8 %) Biveratrol 25.

22. 3,4,3',4'-Tetrabenzzyloxy-biphenyl (53)

Analog zu ⁷⁰⁾ wurden 1,00 g 3,4,3',4'-Tetrahydroxy-biphenyl (26) und 2,80 g Benzylchlorid mit 1,5 g Soda und 0,20 g KJ in 50 ml wäbrigem Methanol 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wurde mit Wasser und 2N-HCl gewaschen und darauf aus Benzol/Methanol (2:1) umkristallisiert: 2,2 g (83 %) 53 vom Schmp. $157 - 158^\circ$.

$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (578,7)	Ber.	C 83,02	H 5,92
	Gef.	C 82,94	H 5,99

Das IR-Spektrum stimmte mit dem unter 21. angegebenen überein.

23. 3',4'-Dihydroxy-3,4-dimethoxy-biphenyl (29)

233,5 mg 3',4'-Dimethoxy-3,4-dibenzzyloxy-biphenyl (32) wurden mit 100 mg

Pd-Schwarz in 20 ml Methanol/Benzol (2:1) bei Zimmertemperatur 2 - 3 Stunden hydriert. Zur Abtrennung des Katalysators wurde die Lösung über eine Cellulose-Säule filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben 127 mg (95 %) farblose Kristalle von 29, die nach Sublimation i.Hochvak. einen Schmp. von 183 - 184° hatten.

$C_{14}H_{14}O_4$ (246,3)	Ber.	C 68,28	H 5,73
	Gef.	C 68,61	H 5,75

MG (massenspektrometrisch): 246 (s. Abb. 2)

IR (KBr): 3471, 3325, 3000, 2985, 2968, 2950, 2925, 2902, 1598, 1577, 1490, 1488, 1431, 1350, 1328, 1300, 1262, 1240, 1180, 1164, 1132, 1108, 1040, 1018, 935, 867, 839, 814, 798, 774, 759 (cm^{-1})

(CCl_4): 3610, 3567, 2999, 2952, 2931, 2903, 2832 (cm^{-1})

24. 3'.4'-Dimethoxy-3,4-methylenedioxy-biphenyl (28)

a) 29,50 g 4-Jodveratrol (42) und 25,50 g 4-Jod-methylenedioxy-benzol (55) wurden mit 32 g Kupferpulver ²¹⁾ gut gemischt und 5 Stunden auf 200 - 230°, kurzzeitig auf 300°, erhitzt. Den erkalteten Rückstand extrahierte man im Heißeextraktor mit Benzol und darauf mit Aceton. Die vom Lösungsmittel befreiten, vereinigten schwarzen, sirupösen Rückstände chromatographierte man an Al_2O_3 mit Benzol, wobei der größte Teil der Schmierer am oberen Ende der Säule festgehalten wurde. Aus dem Eluat isolierte man einen Kristallbrei, der nach dem Dünnschichtchromatogramm aus 3 Hauptkomponenten bestand. Durch Umkristallisation aus Methanol isolierte man 1,23 g (8 %) Biveratrol 25. Die Trennung der beiden anderen Komponenten gelang mittels Säulenchromatographie mit Benzol an SiO_2 (< 0,08 mm). Zuerst erhielt man eine Zone mit 0,94 g (8 %) 3.4.3'.4'-Bis-methylenedioxy-biphenyl (56) ³⁸⁾ vom Schmp. 145 - 146° (Lit. ³⁸⁾: 145 - 146°). Danach isolierte man 1,85 g (7 %) farblose Kristalle von 28, die nach Sublimation i.Hochvak. einen Schmp. von 120,5 - 121,5° hatten.

$C_{15}H_{14}O_4$ (158,3)	Ber.	C 69,75	H 5,46
	Gef.	C 69,68	H 5,38

IR (KBr): 3007, 2960, 2930, 2912, 2832, 1597, 1578, 1518, 1489,
1441, 1422, 1398, 1308, 1273, 1255, 1234, 1198, 1168,
1140, 1129, 1101, 1040, 1020, 923, 912, 825, 781, 771,
762 (cm^{-1})

NMR ($CDCl_3$): δ 6,8 - 7,3 ppm (6)
 δ 6,07 " (2)
 δ 3,99 " (3)
 δ 3,95 " (3)

b) Beim Versuch, 28 durch Bachmann-Gomberg-Reaktion aus diazotiertem 4-Amino-veratrol 31 und Methylendioxybenzol (54) analog 13. zu synthetisieren, wurde nur das Desaminierungsprodukt Veratrol (20) in 4 % neben 54 und Schmieren isoliert.

25. 6-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-piperonal (58)

6,50 g 6-Brom-piperonal (57) ⁷¹⁾ und 16,00 g 4-Jod-veratrol (42) wurden mit 25 g Kupferpulver ²¹⁾ gut vermischt und unter Überleiten von CO_2 1,5 - 2 Stunden auf 230 - 250° erhitzt; von Zeit zu Zeit wurde umgerührt. Das erkaltete Gemisch wurde im Heiextraktor mit Benzol und $CHCl_3$ extrahiert. Die nach Abziehen der Lösungsmittel erhaltenen Schmieren wurden in Benzol aufgenommen und an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Nachdem die mit Benzol eluierten Öle verworfen waren, eluierte man mit $CHCl_3$ eine Fraktion aus der 2,86 g gelbliche Kristalle gewonnen wurden. Man nahm sie in Benzol auf und chromatographierte an Al_2O_3 . Mit Benzol eluierte man 0,670 g Biveratrol 25 (8 %). Mit $CHCl_3$ wanderte eine gelbliche, grün fluoreszierende Zone, aus der man gelbe Kristallplättchen und -nadeln vom Schmp. 157 - 159° isolierte. Nach Umkristallisation aus Methanol und Sublimation i. Hochvak. blieben 0,945 g (12 %) farblose Kristalle 58 vom Schmp. 157 - 158°.

$C_{16}H_{14}O_5$ (286,3)	Ber.	C	67,12	H	4,93
	Gef.	C	67,18	H	5,14

IR (KBr): 3000, 2978, 2960, 2938, 2931, 2868, 2830, 1653, 1602, 1570, 1504, 1494, 1470, 1442, 1418, 1411, 1392, 1342, 1312, 1281, 1243, 1210, 1158, 1133, 1085, 1028, 1014, 992, 920, 858, 812, 754 (cm^{-1})

26. 3',4'-Dimethoxy-3.4-methylenedioxy-biphenyl (28)

In einem 25 ml-Kölbchen mit aufgesetzter Vigreux-Kolonne wurden 0,500 g 6-(3.4-Methylenedioxy-phenyl)-piperonal (58) und 80 mg Pd auf Kohle (10 %ig) eine Stunde bei 250°, dann 5 Minuten bei 260 - 270° gehalten, wobei sich CO entwickelte. In der Kolonne schieden sich feine farblose Kristallnadeln ab. Der Kolonnen- und Kolbeninhalt wurde in Benzol aufgenommen und an Al_2O_3 chromatographiert. Man erhielt 0,340 g (70 %) farblose Nadeln von (33), die nach Sublimation i. Hochvak. bei 120,5 - 122,0° schmolzen. Das IR-Spektrum war identisch mit dem unter 24. erhaltenen.

27. 3',4'-Dihydroxy-3.4-dimethoxy-biphenyl (29) durch Methylenätherspaltung.

1,63 g 3'.4'-Dimethoxy-3.4-methylenedioxy-biphenyl (28) und 4,30 g Phloroglucin wurden in 40 ml H_3PO_4 (85 %ig) suspendiert und 2 Stunden unter Rühren auf 100 - 110° erhitzt. (Ein Ansteigen der Temperatur über 110° ist unbedingt zu vermeiden, weil dann die Methoxy-Gruppen ebenfalls angegriffen werden.) Während der Reaktion färbte sich das Reaktionsgemisch braunrot durch Bildung des Formaldehyd-Phloroglucin-Addukts. Nach dem Erkalten wurde die Phosphorsäurelösung mit Wasser verdünnt und nach Abfiltrieren des Niederschlags ausgeäthert. Den Rückstand nahm man in Aceton auf, trocknete über $CaCl_2$, dampfte die Lösung zur Trockene und extrahierte den Rückstand erschöpfend mit Äther. Die vereinigten

getrockneten Ätherphasen wurden zur Trockene gedampft. Den Rückstand nahm man in Benzol/Essigester (5:1) auf und chromatographierte an Kieselgel, wobei ein bräunliches Produkt erhalten wurde, das auch durch wiederholte Chromatographie und Umfällen durch Lösen in Methanol und Ausfällen mit Cyclohexan nicht vollkommen rein erhalten werden konnte. Durch Sublimation i.Hochvak. erhielt man 0,501 g farblose Kristalle (32 %) von 29, die nach Schmp., Analyse und Spektrum mit dem unter 23. erhaltenen Produkt identisch waren.

28. 4-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-benzochinon-(1,2) (9)

Zur Oxydation von 121 mg 3',4'-Dihydroxy-3,4-dimethoxy-biphenyl (29) wurde ein Gemisch von 2,00 g Ag_2O ¹¹⁾ und 2,00 g geglühtem Natriumsulfat mit Aceton in eine Chromatographiesäule eingeschlämmt (s. Abb. 1). Das in wenig Aceton gelöste 29 wurde auf die Säule aufgebracht und mit Aceton unter leichtem Überdruck hindurchgepreßt. Man erhielt eine dunkelrote Lösung, die in der Kälte eingeeengt und mit n-Pentan versetzt wurde. Dabei fielen die mikroskopischen fiederförmigen Kriställchen des braunen o-Chinons 2, die durch Umfällen aus Aceton mit n-Pentan und Trocknung i.Hochvak. bei 60° gereinigt wurden: 89 mg (74 %). 2 schmolz bei 120 - 122° unter Zersetzung.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (244,2)	Ber.	C 68,84	H 4,95	OCH_3	25,42
	Gef.	C 68,54	H 4,80	OCH_3	22,3

MG: Das Massenspektrum zeigte nur den M + 2-Peak (s. Abb. 3)

IR (KBr): 3062, 2968, 2933, 2839, 1728, 1682, 1670, 1641, 1580,
1540, 1503, 1449, 1423, 1282, 1258, 1213, 1178, 1169,
1150, 1123, 1008 (750 - 900) (cm^{-1})

Durch katalytische Hydrierung von 2 konnte 29 wiedererhalten werden. Ebenso entstand 29, wenn 2 über den Schmp. erhitzt wurde (vgl. das Massenspektrum).

29. 3.4.4'-Trihydroxy-biphenyl (59)

1,00 g 4'-Hydroxy-3.4-dimethoxy-biphenyl (33) wurde mit 3,8 g Pyridinium-chlorid ²⁴⁾ unter Stickstoff 5 Stunden auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten löste man den festen Rückstand in 100 ml 2N-H₂SO₄, ätherte aus, trocknete über geglühtem Na₂SO₄ und dampfte das Lösungsmittel ab. Es blieben 0,518 g (59 %) bräunliche Kristalle, die durch Umkristallisation aus heißem Wasser und Sublimation i.Hochvak. analysenrein erhalten wurden: Schmp. 240 - 241° (geringe Zers. ab 230°)

C ₁₂ H ₁₀ O ₃ (202,2)	Ber.	C 71,28	H 4,99
	Gef.	C 71,33	H 4,90

MG (massenspektrometrisch): 202

IR (KBr): 3340, 1594, 1488, 1441, 1404, 1368, 1293, 1235, 1154, 1105, 1018, 1000, 891, 852, 800, 772 (cm⁻¹)

(CCl₄): 3704, 3612, 3565, 3070, 2961 (cm⁻¹)

30. 4-(4-Hydroxy-phenyl)-benzochinon-(1.2) (8)

153 mg 3.4.4'-Trihydroxy-biphenyl (59) in 5 ml Dioxan wurden mit einer Lösung von 271 mg Tetrachlor-o-chinon in 2 ml Dioxan versetzt und bei Raumtemperatur eine halbe Stunde gerührt. Die dunkelbraunrote Lösung wurde mit n-Pentan versetzt, wobei das Oxydationsprodukt in braunen feinen Nadeln und verfilzten fiederförmigen Kristallen ausfiel und abfiltriert wurde. Nach zweimaligem Auskochen mit Benzol erhielt man 145 mg (96 %) 8 vom Schmp. 176 - 180° (Zers.).

C ₁₂ H ₈ O ₃ (200,18)	Ber.	C 71,99	H 4,03
	Gef.	C 71,42	H 4,00

IR (KBr): 3330, 1668, 1630, 1589, 1568, 1535, 1503, 1393, 1320, 1265, 1180, 838, 802 (cm⁻¹)

E. Literaturverzeichnis

- 1) W. FLAIG, T. PLOETZ und A. KÜLLMER
Z. Naturforsch. 10b, 668 (1955)
- 2) L.F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 50, 439 (1928)
- 3) H. CASSEBAUM und W. LANGENBECK, Chem. Ber. 90, 339 (1957)
H. CASSEBAUM, Chem. Ber. 90, 1537 (1957)
- 4) H. MUSSO, U. v. GIZYCKI, U.I. ZÁHORSZKY und D. BORMANN
Liebigs Ann. Chem. 676, 10 (1964)
U. v. GIZYCKI, Dissertation (Marburg 1963)
- 5) P. STARKÉ, J. prakt. Chem. (2) 59, 226 (1889)
- 6) J.C. CAIN, J. Chem. Soc. (London) 83, 692 (1903)
- 7) H. PIETSCH, Diplomarbeit (Marburg 1964)
- 8) J.F.W. McOMIE und J.M. WHITE, J. chem. Soc. (London) 1955, 2622
- 9) B.S. THYAGARAJAN, Chem Reviews 58, 439 (1958)
- 10) M.S. KHARASCH und B.S. JOSHI, J. org. Chemistry 22, 1442 (1957)
- 11) B. HELFERICH und W. KLEIN, Liebigs Ann. Chem. 450, 225 (1926)
- 12) A.W. JOHNSON und W.S. TAM, Chem. and Ind. 32, 1425 (1964)
- 13) E.F. PRATT und J.F. VAN DE CASTLE, J. org. Chemistry 26, 2975 (1961)
E.F. PRATT und S.P. SUSKIND, J. org. Chemistry 28, 640 (1963)
- 14) R. MAJIMA und G. TAKAJAMA, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1907 (1920)
- 15) a) F. FICHTER und W. DIETRICH, Helv. chim. Acta 7, 137 (1924)
b) H. BOOTH und B.C. SAUNDERS, J. chem. Soc. (London) 1956, 947
c) B.O. LINDGREN, Acta chem. scand. 14, 2089 (1960)
- 16) P. CARDWELL und R. ROBINSON, J. chem. Soc. (London) 107, 256 (1915)
- 17) F. POLLECOFF und R. ROBINSON, J. chem. Soc. (London) 113, 645 (1918)
- 18) E. MAMELI und G. PINNA, Arch. d. Farmacol. speriment. 6, 193 (Cagliari Univ.) ; C. 1907 II, 2045
- 19) a) P.E. FANTA, Chem. Reviews 38, 139 (1946); 64, 613 (1964)
b) F. ULLMANN, Liebigs Ann. Chem. 332, 38 (1904)
- 20) J.M. BRUCE und F.K. SUTCLIFFE, J. chem. Soc. (London) 1955, 4435
- 21) F. CÖLLN, Diplomarbeit (Göttingen 1957)
- 22) C.D. HURD und M.A. McNAMEE, J. Amer. chem. Soc. 54, 1648 (1932)
- 23) W.M. LAUER und W.F. FILBERT, J. Amer. chem. Soc. 58, 1388 (1936)

- 24) V. PREY, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1219 (1941)
- 25) a) L. HORNER und K.H. WEBER, Chem. Ber. 96, 1568 (1963)
b) L. HORNER und W. DÜCKHEIMER, Z. Naturforsch. 14b, 741 (1959)
- 26) L. HORNER, unveröffentlicht
- 27) a) W. BRADLEY, R. ROBINSON und G. SCHWARZENBACH
J. chem. Soc. (London) 1930, 793
b) K.N. CAMPBELL, P.F. HOPPER, B.K. CAMPBELL,
J. org. Chemistry 16, 1736 (1951)
c) O.T. SCHMIDT, H. VOIGHT, W. PUFF und R. KÖSTER
Liebigs Ann. Chem. 586, 165 (1954)
d) L. JURD, J. Amer. chem. Soc. 81, 4606 (1959)
- 28) W. BAKER, J. chem. Soc. (London) 1931, 1765
- 29) J.F. NORRIS, B.G. MCINTIRE und W.M. CORSE, American chemical Journal
29, 120 (1903)
- 30) D.S. TARBELL, H.D. HIRSCHLER und T.J. HALL, J.Amer. chem. Soc. 75,
1985 (1953)
- 31) F. BELL und J. KENYON, J. chem. Soc. (London) 1926, 3044
- 32) a) H.J. TEUBER und G. STAIGER, Chem. Ber. 88, 802 (1955)
b) H.J. TEUBER und W. RAU, Chem. Ber. 86, 1036 (1953)
- 33) W.H. HARTUNG und R. SIMONOFF, Org. Reactions 7, 263
- 34) a) W.E. BACHMANN und R.A. HOFFMAN, Org. Reactions 2, 224
b) O.C. DERMER und M.T. EDMISON, Chem. Reviews 57, 77 (1957)
c) D.B. AUGOOD und G.H. WILLIAMS, Chem. Reviews 57, 123 (1957)
- 35) R.A. ABRAMOVITCH und J.G. SAHA, Tetrahedron (London) 21, 3297 (1965)
- 36) a) J.M. BLATCHLEY, J.F.W. MCOMIE und M.L. WATTS,
J. chem. Soc. (London) 1962, 5085
b) G. ALLEN und J.M. BRUCE, J. chem. Soc. (London) 1963, 1757
- 37) a) E. SPÄTH und H. QUIETENSKY, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2267 (1925)
b) T. PAVOLINI und A. MALATESTA, Ann. chim. appl. 37, 495 (1947)
c) N.D. CHERONIS und T.S. MA, Organic Functional Group Analysis
(New York 1964), 201
- 38) F. DALLACKER und G. ADOLPHEN, Liebigs Ann. Chem. 694, 110 (1966);
F. DALLACKER, E. KAISER und P. UDDRICH, Liebigs Ann. Chem. 689,
179 (1965)
- 39) S. UEYO, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 661 (1940)
- 40) J.O. HAWTHORNE und M.H. WILT, J. org. Chemistry 25, 2215 (1960)
- 41) E. MOSETTIG und A. BURGER, J. Amer. chem. Soc. 52, 2988 (1930)

- 42) W. WILLSTÄTTER und A. PFANNENSTIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4744 (1904)
- 43) B.T. APLIN und W.T. PIKE, Chem. and Ind. 48, 2009 (1966)
- 44) L. HORNER und E. GEYER, Chem. Ber. 98, 2009, 2016 (1965)
- 45) H. MUSSO und S. v. GRUNELIUS, Chem. Ber. 92, 3101
- 46) W. FLAIG und J.C. SALFELD, Liebigs Ann. Chem. 626, 215 (1959)
- 47) U. CUNTZE, unveröffentlicht
- 48) L. MICHAELIS und S. GRANICK, J. Amer. chem. Soc. 66, 1023 (1944)
- 49) A.H. BOTHNER-BY, J. Amer. chem. Soc. 73, 4228 (1951)
- 50) a) Z.D. HADZI und N. SHEPPARD, J. Amer. chem. Soc. 73, 5460 (1951)
b) W. OTTING und G. STAIGER, Chem. Ber. 88, 828 (1955)
c) M.L. JOSIEN, N. FUSON, J.M. LEBAS und T.M. GREGORY, J. chem. Physics 21, 331 (1953)
d) N. FUSON, M.L. JOSIEN und E.M. SHELTON, J. Amer. chem. Soc. 76, 2526 (1954)
- 51) J. BOURDON und M. CALVIN, J. org. Chemistry 22, 101 (1957)
- 52) B.R. BROWN und A.R. TODD, J. chem. Soc. (London) 1954, 1280
- 53) H. HARTMANN und E. LORENZ, Z. Naturforsch. 7a, 360 (1952)
- 54) W.J. DETROIT und H. HART, J. Amer. chem. Soc. 74, 5215 (1952)
- 55) W. THEILACKER, G. KORTUM und H. ELLIEHAUSEN, Chem. Ber. 89, 2306 (1956)
- 56) A.M. HARTLEY und R.I. ASAI, Analytic. Chem. 35, 1214 (1963)
- 57) T. MATSUURA, K. OMURA und R. NAKASHIMA, Bull. Chem. Japan 38, 1358 (1965); C.A. 64, 623b (1966)
- 58) H.A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie (Weinheim 1960)
- 59) S. DÄHNE und D. LEUPOLD, Angew. Chem. 78, 1029 (1966)
- 60) J.C. SALFELD, Chem. Ber. 93, 737 (1960)
- 61) H.H. JAFFÉ, J. Amer. chem. Soc. 79, 2373 (1957)
- 62) L. CLAISEN und O. EISLEB, Liebigs Ann. Chem. 401, 50 (1913)
L. CLAISEN, Liebigs Ann. Chem. 418, 96 (1919)
- 63) J. KUROSAWA, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1603 (1915)
- 64) I. SIMON, Arch. d. Pharmacol. experim. 17, 263 (1914)
- 65) C. SEER und E. KARL, Mh. Chem. 34, 647 (1913)
- 66) J.F. NORRIS, R. THOMAS und R.M. BROWN, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2958 (1910)
- 67) L.A. JANOWSKAJA, Doklady Akad. SSSR 71, 693 (1950);
C. 1951 I, 2416

- 68) W.M. WHALEY und C. WHITE, J. org. Chemistry 18, 185 (1953)
- 69) G. BALZ und G. SCHIEMANN, Ber. dtsh. Ges. 60, 1189 (1927)
- 70) D.I. PAGE und R.O. CLINTON, J. org. Chemistry, 27, 218 (1962)
- 71) A. OELKER, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2593 (1891)

Lebenslauf

Am 1.12. 1937 wurde ich als Sohn des Dipl.-Ing. Klaus Pietsch und seiner Ehefrau Thea, geb. Hannmann, in Schweidnitz geboren. Im Herbst 1943 wurde ich eingeschult und besuchte die Schweidnitzer Volksschule bis Januar 1945.

Nach der Flucht ging ich in Neustadt/Donau bis zum Abschluß der 5. Klasse in die Volksschule und wurde 1948 in die Oberrealschule Kelheim aufgenommen. Eine Reihe beruflicher Veränderungen meines 1948 aus der Gefangenschaft zurückgekehrten Vaters brachte mehrere Schulwechsel mit sich. Nach 2 Jahren in Kelheim folgten 1 1/2 Jahre in Schweinfurt und 4 Jahre in Passau. Ein letzter Schulwechsel führte mich nach Hamburg, wo ich im Februar 1958 die Reifeprüfung im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig ablegte.

Von April 1958 bis April 1959 war ich als Wehrpflichtiger zur Bundeswehr einberufen.

Im Mai 1959 begann ich an der Universität Marburg Chemie zu studieren; ich bestand im Dezember 1961 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Dezember 1963 die Hauptprüfung. Danach begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. MUSSO meine Diplomarbeit in organischer Chemie mit dem Thema "Die Synthese von 3.3'-Dialkyl-4.4'-dihydroxy-5.5'-dimethoxy-diphenylen". Nach Abschluß der Diplomarbeit im Februar 1965 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. MUSSO mit der vorliegenden Dissertation.

